

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006200

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-086217
Filing date: 24 March 2004 (24.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 4 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 6 2 1 7

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

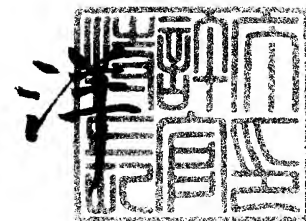
J P 2 0 0 4 - 0 8 6 2 1 7

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P047093
【提出日】	平成16年 3月24日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	B41C 1/055 501 G03F 7/00 503
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会 社内
【氏名】	星 聡
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会 社内
【氏名】	因埜 紀文
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会 社内
【氏名】	牧野 直憲
【特許出願人】	
【識別番号】	000005201
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100105647
【弁理士】	
【氏名又は名称】	小栗 昌平
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100105474
【弁理士】	
【氏名又は名称】	本多 弘徳
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108589
【弁理士】	
【氏名又は名称】	市川 利光
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100115107
【弁理士】	
【氏名又は名称】	高松 猛
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100090343
【弁理士】	
【氏名又は名称】	濱田 百合子
【電話番号】	03-5561-3990
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	092740
【納付金額】	21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

支持体上に、（A）重合開始剤および（B）重合性化合物を含有し、波長 250 nm～420 nm の範囲のいずれかに感光性があり、かつ、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層を有し、少なくとも画像記録層またはその他の層に、重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物（C）を含む平版印刷版原版。

【請求項 2】

重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物（C）が、（a1）重合性基を少なくとも 1 つ含有する繰り返し単位と（a2）支持体吸着性基を少なくとも 1 つ含有する繰り返し単位とを有する共重合体（D）であることを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記化合物（C）または共重合体（D）が、親水性付与基を有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

重合開始剤がオニウムイオンを有する化合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の平版印刷版原版を、波長 250 nm～420 nm の範囲内の光を放射する光源を用いて、画像様に露光した後、印刷インキと湿し水とを供給して印刷することを特徴とする平版印刷方法。

【請求項 6】

上記光源がレーザーであることを特徴とする請求項 5 記載の平版印刷方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版および平版印刷方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版およびそれを用いる平版印刷方法に関する。詳しくは、波長が250nm～420nmの範囲内の光を放射する光源を用いて、画像記録し、現像処理工程を経ることなく、機上現像して印刷が可能な平版印刷版原版およびそれを用いる平版印刷方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、平版印刷版は、親油性の画像部と親水性の非画像部からなる表面を有する。平版印刷は、この版表面に湿し水と油性インキとを交互に与え、水と油が互いに反発する性質を利用して、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）とし、親油性の画像部のみにインキを受容させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（PS版）が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルム等の原画を通した露光を行った後、画像部となる画像記録層を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性現像液または有機溶剤によって溶解して除去することで親水性の支持体の表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

【0003】

従来の平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、不要な画像記録層を現像液等によって溶解除去する工程が必要であるが、このような付加的に行われる湿式処理を不要化しまたは簡易化することが課題の一つとして挙げられている。特に、近年、地球環境への配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心事となっているので、上記課題の解決の要請は一層強くなってきている。

【0004】

これに対して、簡易な製版方法の一つとして、平版印刷版原版の画像記録層の除去を通常の印刷工程の中で行えるような画像記録層を用い、露光後、印刷機上で不要な画像記録層を除去し、平版印刷版を得る、機上現像と呼ばれる方法が提案されている。

機上現像の具体的方法としては、例えば、湿し水、インキ溶剤または湿し水とインキとの乳化物に溶解しまたは分散することが可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を用いる方法、印刷機のローラー類やブランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法、湿し水、インキ溶剤等の浸透によって画像記録層の凝集力または画像記録層と支持体との接着力を弱めた後、ローラー類やブランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法が挙げられる。

なお、本発明においては、特別な説明がない限り、「現像処理工程」とは、印刷機以外の装置（通常は自動現像機）を使用し、液体（通常はアルカリ性現像液）を接触させることにより、平版印刷版原版の画像記録層を除去し、親水性支持体表面を露出させる工程を指し、「機上現像」とは、印刷機を用いて、液体（通常は印刷インキおよび／または湿し水）を接触させることにより、平版印刷版原版の画像記録層を除去し、親水性支持体表面を露出させる方法および工程を指す。

【0005】

一方、近年、画像情報を、コンピュータを用いて電子的に処理し、蓄積し、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、このようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザー光のような高収斂性の輻射線にデジタル化された画像情報を担持させて、その光で平版印刷版原版を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート技術が注目されてきている。したがって、このような技術に適応した平版印

刷版原版を得ることが重要な技術課題の一つとなっている。

【０００６】

上述したように、近年、製版作業の簡素化、乾式化および無処理化は、地球環境への配慮とデジタル化への適合化との両面から、従来にも増して、強く望まれるようになってきている。

【０００７】

これに対して、例えば、特許文献１（特開昭４７－８６５７号公報）には、ポリビニルピロリドン、重合体ポリカルボン酸、オレフィン性不飽和モノマー、光開始剤等を含有した感光性組成物により露光後処理することなく直ちに印刷機に取り付けられ印刷することができる印刷版が得られることが記載されているが、ここで使用されている光開始剤では感度および露光後のかぶりの点で問題があった。

【０００８】

また、特許文献２（特表平６－５０２９３１号公報）には、感光性親水性層およびその上に感光性疎水性層よりなる２層構造の感光層を有する感光性平版印刷版が記載されている。この感光性平版印刷版は露光後処理することなく直ちに印刷機に取り付けられ印刷することができる。しかしながら、上層と下層の密着性が不十分のため耐刷性が未だ不十分であった。

【０００９】

さらに、特許文献３（国際公開第ＷＯ９６／３４３１６号パンフレット）には、光硬化性基および酸性基またはその塩を有するポリマーおよび光開始剤よりなる１層構造の感光性平版印刷版の記載がある。この感光性平版印刷版も露光後処理することなく直ちに印刷機に取り付けられ印刷することができるが、耐刷性が不十分であり、特に印刷時の湿し水のｐＨがアルカリ性になると、耐刷性が極端に劣化する。

【００１０】

一方、光重合性印刷版の分野においては、密着性の向上のために支持体と光重合層との間に、重合反応性基と支持体吸着性基とを有する化合物を含有する中間層を設けることが知られている。

【００１１】

例えば、特許文献４（特開平７－１５９９８３号公報）には、支持体と光重合層との間にゾルゲル中間層が、また特許文献５（特開平９－２６９５９３号公報）にはフェノール性化合物やリン酸化合物を添加したゾルゲル中間層が開示されているが、いずれも現像時に非画像部にシリケートを結合させて親水性を向上させるために、現像液としてシリケートを含有するものが専ら用いられている。

また、特許文献６（特開２０００－２３５２５４号公報）では有機リン酸系化合物が中間層として用いられており、酸性基であるホスホロ基が、アルカリ現像過程で速やかに解離し、支持体との相互作用を失い、非画像部から少なくとも部分的に除去されるか、または、解離によって、表面に高い親水性を付与するとされている。

しかしながら、これらの密着性中間層を用いて支持体－光重合層間の密着性と汚れにくさの向上との両立を図る技術は全て、露光後のアルカリ現像の作用を前提としたものであり、この技術の機上現像型の平版印刷版原版への適用では、密着性の向上は、耐汚れ性の劣化となった。

【００１２】

従来の紫外から可視領域の光を利用する画像記録方式を機上現像などの製版作業の簡易化に用いた場合、露光後も画像記録層が定着しないため、室内光に対して感光性を有し、そのため平版印刷版原版を包装から出した後、機上現像が完了するまでの間、完全に遮光状態にするか、セーフライト環境下での取り扱いが必要であった。すなわち、画像記録に用いられる光源は、メタルハライドランプなど、３００～５００ｎｍの範囲の光で画像様露光するため、平版印刷版原版はその範囲に感光性を有しており、４００ｎｍ以上の可視領域に主な発光帯を有する室内光との重なりが大きく、また、光照射強度が低照度から中照度と、室内光と同程度の光強度で露光するため、同様に反応してしまい、室内光に対す

る不要な画像形成が問題となっていた。

これに対し、感光波長の吸収極大を短波長側へシフトさせることにより、室内光に用いられる白色蛍光灯の発光スペクトルとの重なりが小さくなり、記録材料の画像形成感度が十分高い場合でも、白色蛍光灯の照射によって画像形成しないことが明らかとなった。すなわち、波長領域を420nm～250nmにすることにより、室内光との重なりを最小限に抑えることが可能となり、室内光の照射では、不要な画像形成を抑制することが可能である。

また、1光子あたりのエネルギーが大きい短波長の光を、特に高照度なレーザーで露光を行うことにより、短時間に大量の光エネルギーを与えることが可能であるため、非常に効率の良い光化学反応が極めて短時間に起こり、酸素による重合阻害を受けにくくなり、画像形成性に優れる。一方、室内光のような低照度長時間露光による効率の低い反応では、高照度露光の場合と同等のエネルギーを与えると、酸素による重合阻害を受けやすくなるため、不要な画像形成を抑制することが可能である。なお、感光波長が250nmよりも短い場合、画像記録材料が分解するなど、望ましくない光化学反応を起こしてしまうため、それより短波長の領域は好ましくない。

【特許文献1】特開昭47-8657号公報

【特許文献2】特表平6-502931号公報

【特許文献3】国際公開第W096/34316号パンフレット

【特許文献4】特開平7-159983号公報

【特許文献5】特開平9-269593号公報

【特許文献6】特開2000-235254号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の課題は、上記先行技術の欠点を改良した平版印刷版原版、および該平版印刷版原版を用いる平版印刷方法を提供することである。すなわち、本発明の課題は、波長250nm～420nmの範囲内の光を放射する光源を用いて、画像記録し、画像記録後、現像処理工程を経ることなく、機上現像して印刷が可能であり、機上現像性、耐刷性および汚れにくさに優れた平版印刷版原版、および、平版印刷方法を提供することである。

また、本発明のもう一つの課題は、上記光源がレーザー光源である場合の平版印刷版原版、および、平版印刷方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は、平版印刷版原版の画像記録層に用いられるネガ型画像記録材料の構成成分に着目して鋭意研究した結果、重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物を新たに用いることによって、現像処理工程を用いない機上現像型の平版印刷版原版における機上現像性、耐刷性および汚れにくさを共に優れたものにできることを見出し、上記課題を達成できた。

本発明は、以下の通りである。

【0015】

1. 支持体上に、(A)重合開始剤および(B)重合性化合物を含有し、波長250nm～420nmの範囲のいずれかに感光性があり、かつ、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層を有し、少なくとも画像記録層またはその他の層に、重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物(C)を含む平版印刷版原版。

【0016】

2. 重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物(C)が、(a1)重合性基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位と(a2)支持体吸着性基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位とを有する共重合体(D)であることを特徴とする前記1記載の平版印刷版原版。

【0017】

3. 前記化合物(C)または共重合体(D)が、親水性付与基を有することを特徴とする前記1または前記2記載の平版印刷版原版。

【0018】

4. 重合開始剤がオニウムイオンを有する化合物であることを特徴とする前記1から前記3のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【0019】

5. 前記1～前記4のいずれかに記載の平版印刷版原版を、波長250nm～420nmの範囲内の光を放射する光源を用いて、画像様に露光した後、印刷インキと湿し水とを供給して印刷することを特徴とする平版印刷方法。

【0020】

6. 上記光源がレーザーであることを特徴とする前記5記載の平版印刷方法。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、波長が250nm～420nmの範囲内の光を放射する光源を用いて、画像記録し、現像処理工程を経ることなく、機上現像して印刷が可能であり、機上現像性、耐刷性および汚れにくさに優れた平版印刷版原版、および、平版印刷方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

〔重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物(C)〕

本発明の平版印刷版原版では、少なくとも画像記録層またはその他の層に、重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物(C)(以下、単に、「化合物(C)」とも呼ぶ。)が含有される。化合物(C)は、さらに親水性付与基を有することが好ましい。

上記化合物(C)を含有できるその他の層としては、支持体と画像記録層との間に設けられる下塗り層(中間層)などの画像記録層に隣接する層が挙げられる。化合物(C)の下塗り層への含有は、本発明の効果を十分に発揮するため特に好ましい。

【0023】

本発明の化合物(C)に含有することができる支持体吸着性基とは、例えば陽極酸化処理または親水化処理を施した支持体上に存在する金属、金属酸化物、水酸基等と、一般的にイオン結合、水素結合、配位結合あるいは分子間力による結合を引き起こす基である。支持体吸着性基としては、酸基またはオニウム基が好ましい。酸基としては酸解離定数(pKa)が7以下の基が好ましく、具体的には-COOH、-SO₃H、-OSO₃H、-PO₃H₂、-OP(O₃H)₂、-CONHSO₂-、-SO₂NHSO₂-等が挙げられる。この中で特に好ましくは-PO₃H₂である。また、オニウム基としては、周期律表第5B族(15族)あるいは第6B族(16族)の原子から生ずるオニウム基であり、より好ましくは窒素原子、リン原子またはイオウ原子から生ずるオニウム基であり、特に好ましくは窒素原子から生ずるオニウム基である。

【0024】

本発明の化合物(C)に含有することができる重合性基としては、アルケニル基、アルキニル基等の付加重合反応性基が挙げられる。アルケニル基の例としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ジアルキルマレイミド基等が、アルキニル基の例としては、アセチレン基、アルキルアセチレン基等が、挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】

上記の中でも、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ビニル基の誘導体であるアクリル基、プロペニル基の誘導体であるメタクリル基等が特に好適なものとして挙げられる。

【0026】

本発明の化合物(C)に含有することができる親水性付与基としては、エチレンオキシド基{- (OCH₂CH₂)_n -}が挙げられる。ここで、nは1～50が好ましく、より好ましくは1～20である。

【 0 0 2 7 】

本発明において、支持体吸着性の有無に関しては、例えば以下のような方法で判断できる。

【 0 0 2 8 】

即ち、試験化合物を易溶性の溶媒に溶解させた塗布液を作成し、その塗布液を乾燥後の塗布量が 30 mg/m^2 となるように支持体上に塗布・乾燥させる。試験化合物を塗布した支持体を、易溶性溶媒を用いて十分に洗浄した後、洗浄除去されなかった試験化合物の残存量を測定して支持体吸着量を算出する。ここで残存量の測定は、残存化合物量を直接定量してもよいし、洗浄液中に溶解した試験化合物量を定量して算出してもよい。化合物の定量法としては、例えば蛍光X線測定、反射分光吸光度測定、液体クロマトグラフィー測定等が挙げられる。本発明において支持体吸着性が有る化合物とは、上記のような洗浄処理を行っても 15 mg/m^2 以上残存する化合物のことをいう。

【 0 0 2 9 】

本発明の化合物 (C) の分子量は 1 万以下が好ましく、2000 以下がより好ましい。

【 0 0 3 0 】

本発明の化合物 (C) の具体例としては、下記の化合物が上げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【A】 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{P} = \text{O}(\text{OH})_2$
 $n = 1$; ユニケミカル (株) ; ホスマーM、日本化薬 (株) ; カヤマーPM-1、共栄社油脂 (株) ; ライトエステルP-M、新中村化学工業 (株) ; NKエステルSA、 $n = 2$; ユニケミカル (株) ; ホスマーPE2、 $n = 4 \sim 5$; ユニケミカル (株) ; ホスマーPE、 $n = 8$; ユニケミカル (株) ; ホスマーPE8、

【B】 $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]_m \text{P} = \text{O}(\text{OH})_{3-m}$
 $n = 1$ 、 $m = 1$ と 2 の混合物 ; 大八化学工業 (株) ; MR-200、

【C】 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{P} = \text{O}(\text{OH})_2$
 $n = 1$; ユニケミカル (株) ; ホスマーA、共栄社油脂 (株) ; ライトエステルP-A、

【D】 $[\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]_m \text{P} = \text{O}(\text{OH})_{3-m}$
 $n = 1$ 、 $m = 1$ と 2 の混合物 ; 大八化学工業 (株) ; AR-200

【E】 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{P} = \text{O}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$
 $n = 1$; 大八化学工業 (株) ; MR-204、

【F】 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{P} = \text{O}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$
 $n = 1$; 大八化学工業 (株) ; AR-204、

【G】 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{P} = \text{O}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$
 $n = 1$; 大八化学工業 (株) ; MR-208、

【H】 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{P} = \text{O}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$
 $n = 1$; 大八化学工業 (株) ; AR-208、

【I】 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) \text{P} = \text{O}(\text{OH})(\text{ONH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$
 $n = 1$; ユニケミカル (株) ; ホスマーMH、

【J】 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{P} = \text{O}(\text{OH})(\text{ONH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2)$ $n = 1$; ユニケミカル (株) ; ホスマーDM、

【K】 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{P} = \text{O}(\text{OH})(\text{ONH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2)$ $n = 1$; ユニケミカル (株) ; ホスマーDE、

【L】 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{P} = \text{O}(\text{O-ph})_2$ (ph : ベンゼン環を示す) $n = 1$; 大八化学工業 (株) ; AR-260、

【M】 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{P} = \text{O}(\text{O-ph})_2$
 $n = 1$; 大八化学工業 (株) ; MR-260、

【Q】 $[\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]_2 \text{P} = \text{O}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$
 $n = 1$; 大八化学工業 (株) ; PS-A4、

【N】 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]_2\text{P}=\text{O}(\text{OH})$
 $n=1$ ；大八化学工業（株）；MR-200、日本化薬（株）；カヤマーPM-2、日本化薬（株）；カヤマーPM-21、

【O】 $[\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]_3\text{P}=\text{O}$
 $n=1$ ；大阪有機化学工業（株）；ビスコート3PA。

市販品は、上記に示した化合物等があるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

これらのリン化合物は、日本化学会編「実験化学講座」第12巻、丸善株式会社、1976年や加藤清視著、「紫外線硬化システム」株式会社総合技術センター、1990年、等に記載されるように、一般のアクリル系モノマーと同様に、アクリル酸またはメタクリル酸とリン酸化合物とによる脱水反応またはエステル交換により合成することができる。また、リン化合物はいくつかの化合物を任意の比で混合して用いてもよい。式中エチレンオキシドの鎖長 n の数は、合成上 n 数が大きくなるにつれて純品を合成する事が困難であり、前後の混合物となる。具体的な数としては、 $n=0$ 、1、2、約4～5、約5～6、約7～9、約14、約23、約40、約50であるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は複数種を任意の比で混合して用いてもかまわない。

【0032】

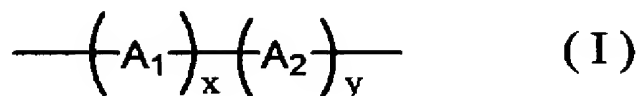
重合性基と支持体吸着性基を有する化合物としては、(a1)エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ含有する繰り返し単位と(a2)支持体吸着性基を少なくとも1つが含有する繰り返し単位とを有する共重合体（以下「特定共重合体」とも言う。）を用いても良い。また、上記特定共重合体は親水性部分を有することが好ましい。

【0033】

上記特定共重合体としては、下記式(I)で表される繰り返し単位を含有するものが好ましい。

【0034】

【化1】

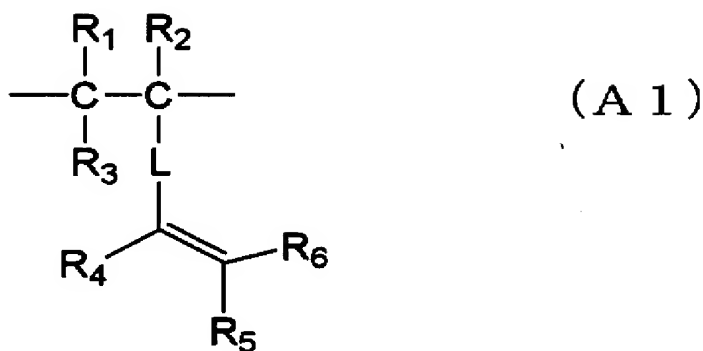


【0035】

式(I)中、 A_1 はエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ含有する繰り返し単位を表し、 A_2 は支持体吸着性基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位を表す。 x 、 y は共重合比を表す。

式(I)において、 A_1 で表される繰り返し単位は、好ましくは下記式(A1)で表される。

【0036】



【0037】

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、またはハロゲン原子を表す。 $\text{R}_4 \sim \text{R}_6$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、アシル基、またはアシルオキシ基を表す。また R_4 と R_5 、または R_5 と R_6 で環を形成してもよい。 L は ---CO--- 、 ---O--- 、 ---NH--- 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。

【0038】

組み合わせからなる L の具体例を以下に挙げる。なお、下記例において左側が主鎖に結合し、右側がエチレン性不飽和結合に結合する。

- $\text{L } 1: \text{---CO---NH---}$ 二価の脂肪族基 ---O---CO---
- $\text{L } 2: \text{---CO---}$ 二価の脂肪族基 ---O---CO---
- $\text{L } 3: \text{---CO---O---}$ 二価の脂肪族基 ---O---CO---
- $\text{L } 4: \text{---}$ 二価の脂肪族基 ---O---CO---
- $\text{L } 5: \text{---CO---NH---}$ 二価の芳香族基 ---O---CO---
- $\text{L } 6: \text{---CO---}$ 二価の芳香族基 ---O---CO---
- $\text{L } 7: \text{---}$ 二価の芳香族基 ---O---CO---
- $\text{L } 8: \text{---CO---}$ 二価の脂肪族基 ---CO---O--- 二価の脂肪族基 ---O---CO---
- $\text{L } 9: \text{---CO---}$ 二価の脂肪族基 ---O---CO--- 二価の脂肪族基 ---O---CO---
- $\text{L } 10: \text{---CO---}$ 二価の芳香族基 ---CO---O--- 二価の脂肪族基 ---O---CO---
- $\text{L } 11: \text{---CO---}$ 二価の芳香族基 ---O---CO--- 二価の脂肪族基 ---O---CO---
- $\text{L } 12: \text{---CO---}$ 二価の脂肪族基 ---CO---O--- 二価の芳香族基 ---O---CO---
- $\text{L } 13: \text{---CO---}$ 二価の脂肪族基 ---O---CO--- 二価の芳香族基 ---O---CO---
- $\text{L } 14: \text{---CO---}$ 二価の芳香族基 ---CO---O--- 二価の芳香族基 ---O---CO---
- $\text{L } 15: \text{---CO---}$ 二価の芳香族基 ---O---CO--- 二価の芳香族基 ---O---CO---

【0039】

二価の脂肪族基とは、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基またはポリアルキレンオキシ基を意味する。なかでもアルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、および置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基および置換アルキレン基がさらに好ましい。

二価の脂肪族基は、環状構造よりも鎖状構造の方が好ましく、さらに分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造の方が好ましい。

二価の脂肪族基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至12であることがさらに好ましく、1乃至10であることがさらにまた好ましく、1乃至8であることが最も好ましい。

二価の脂肪族基の置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロ

キシル基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基およびジアリールアミノ基等が挙げられる。

【0040】

二価の芳香族基とは、アリール基または置換アリール基を意味する。好ましくは、フェニレン、置換フェニレン基、ナフチレンおよび置換ナフチレン基である。

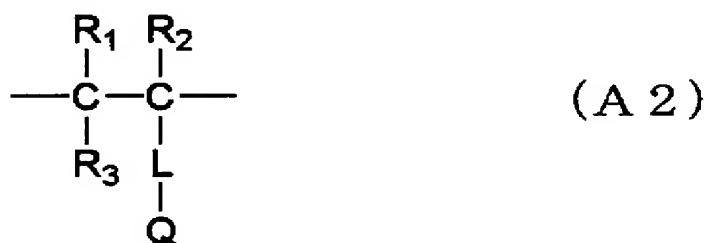
二価の芳香族基の置換基の例としては、上記二価の脂肪族基の置換基の例に加えて、アルキル基が挙げられる。

【0041】

式(1)において、 A_2 で表される繰り返し単位は、具体的には下記式(A2)で表される。

【0042】

【化3】



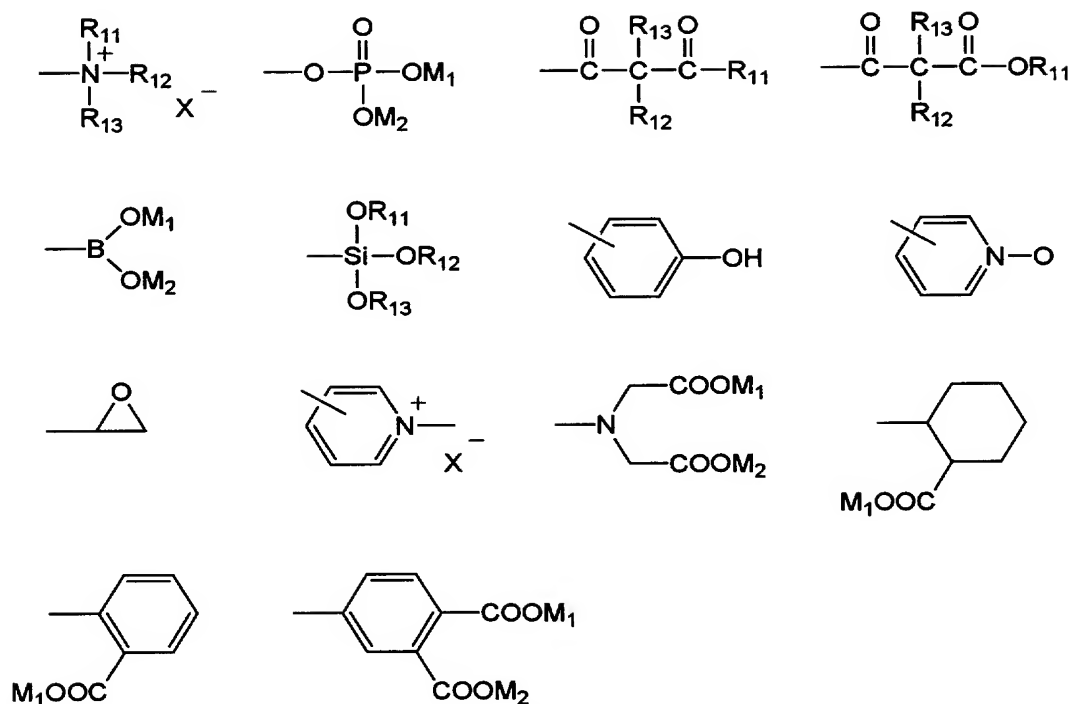
【0043】

式中、 $R_1 \sim R_3$ およびLは前記式(A1)で表されるものと同義である。Qは支持体表面と相互作用する官能基(以下、「特定官能基」と略記する場合がある。)を表す。

特定官能基としては、具体的には支持体表面の $Si-OH$ 、 $Si-O^-$ 、 Al^{3+} 、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等と共有結合、イオン結合、水素結合、極性相互作用、ファンデルワールズ相互作用などの相互作用が可能な基が挙げられる。特定官能基の具体例を以下に挙げる。

【0044】

【化 4】



【0045】

(上記式中、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{13}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、またはアルケニル基を表し、 M_1 および M_2 はそれぞれ独立に、水素原子、金属原子、またはアンモニウム基を表し、 X^- はカウンターアニオンを表す。)

これらのなかでも特定官能基としては、アンモニウム基、ピリジニウム基等のオニウム塩基、リン酸エステル基、ホスホン酸基、ホウ酸基、アセチルアセトン基などの β -ジケトン基などが好適である。

【0046】

式(A2)において、Lは —CO— 、 —O— 、 —NH— 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。

組み合わせからなるLの具体例としては、前記(A1)におけるLの具体例に加えて以下のものを挙げることができる。なお、下記例において左側が主鎖に結合し、右側がエチレン性不飽和結合に結合する。

L16: —CO—NH—

L17: —CO—O—

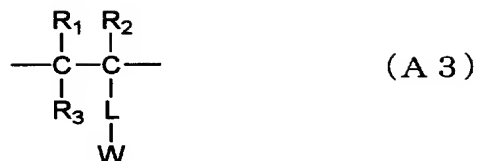
L18: —二価の芳香族基—

【0047】

式(A2)で表される繰り返し単位中には親水性部分を有していてもよい。式(A2)に親水性部分が含まれない場合には、本発明で用いられる前記共重合体には共重合成分としてさらに下記式(A3)で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0048】

【化5】

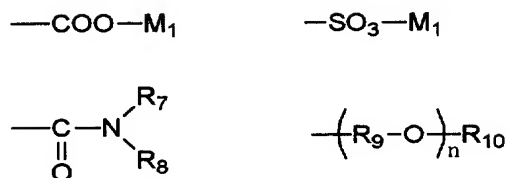


【0049】

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ および L は前記式(A1)で表されるものと同義である。 W は下記基を表す。

【0050】

【化6】



【0051】

ただし、 M_1 は前記式(A2)の説明で表されるものと同義である。

R_7 および R_8 はそれぞれ独立に、水素原子、または炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。 R_9 は炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキレン基を表す。 R_{10} は水素原子または炭素数1～12のアルキル基を表す。 n は1～100の整数を表す。

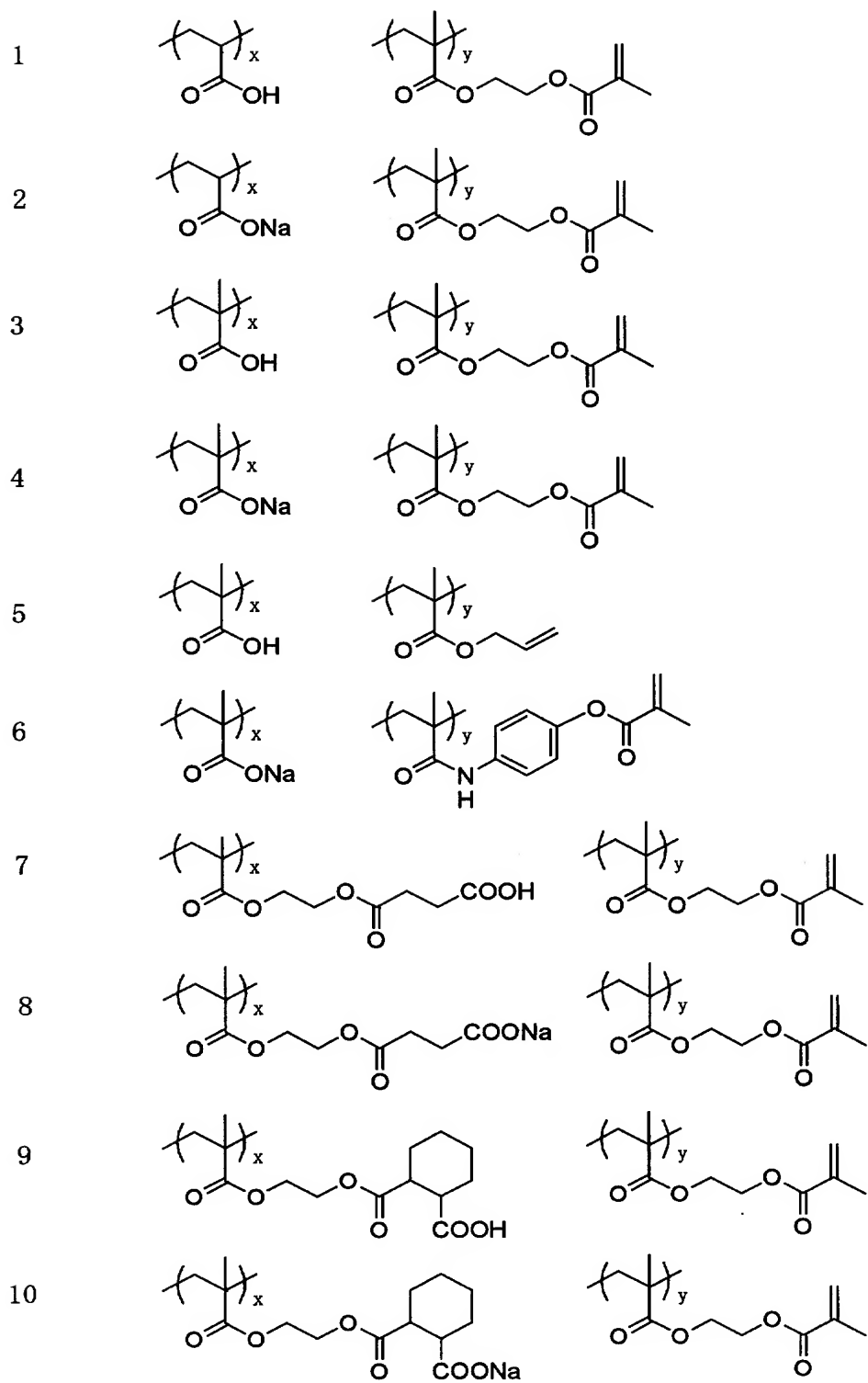
【0052】

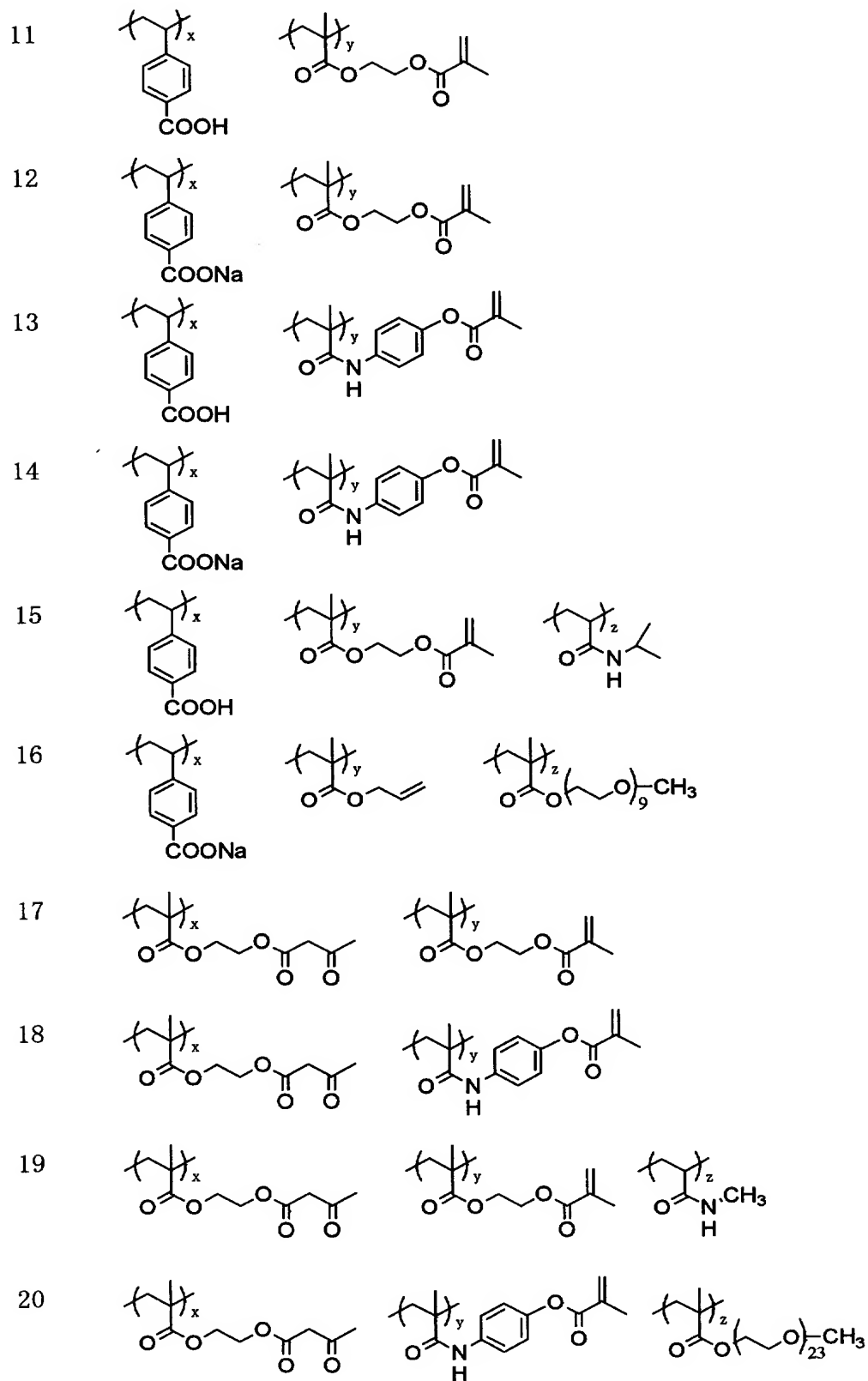
前記特定共重合体の分子量としては、質量平均分子量 Mw で500～100,000の範囲が好ましく、700～50,000の範囲がより好ましい。また(a1)は全共重合モノマーに対して5～80モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましい。(a2)は全共重合モノマーに対して5～80モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましい。さらに、(a3)は全共重合モノマーに対して5～80モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましい。

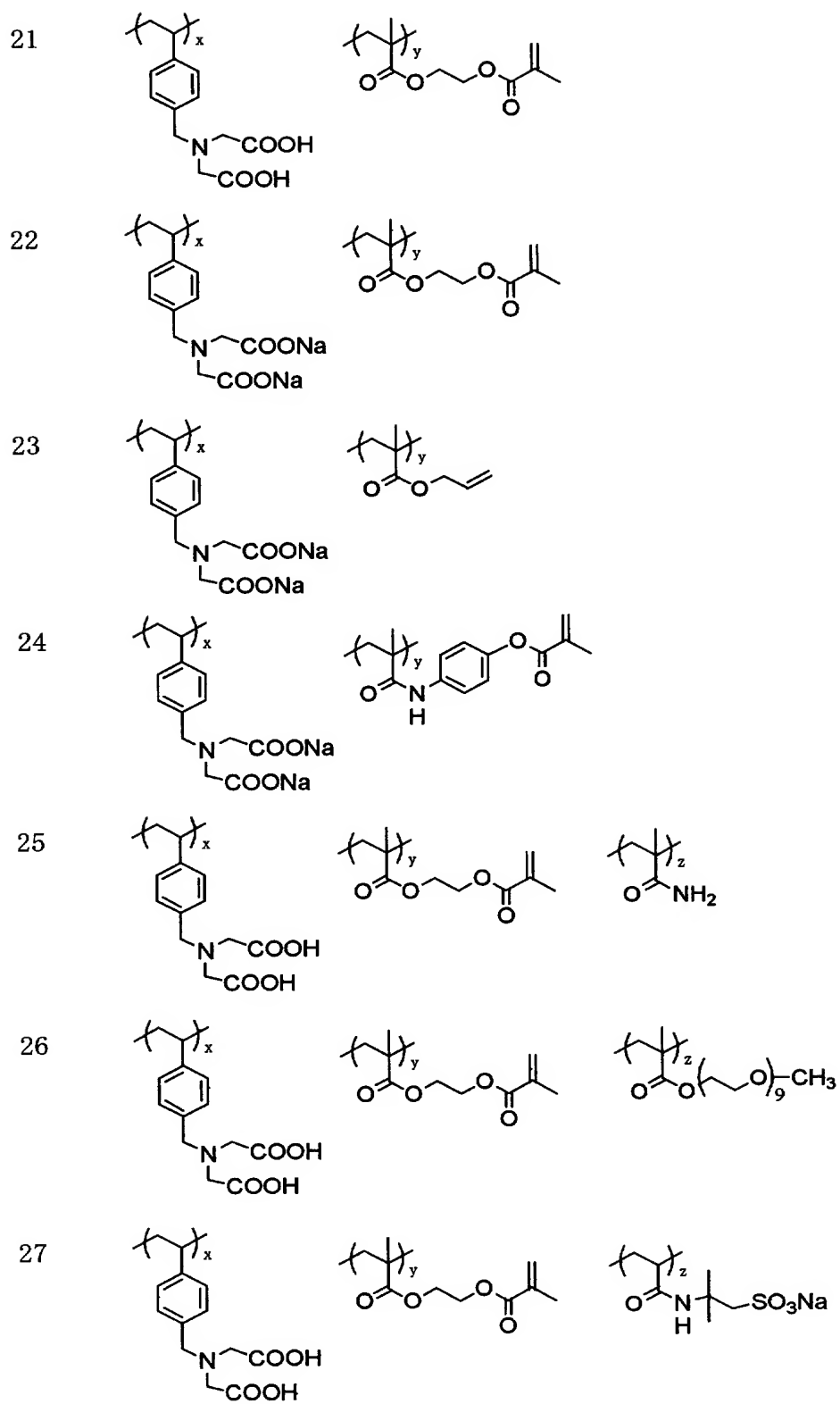
【0053】

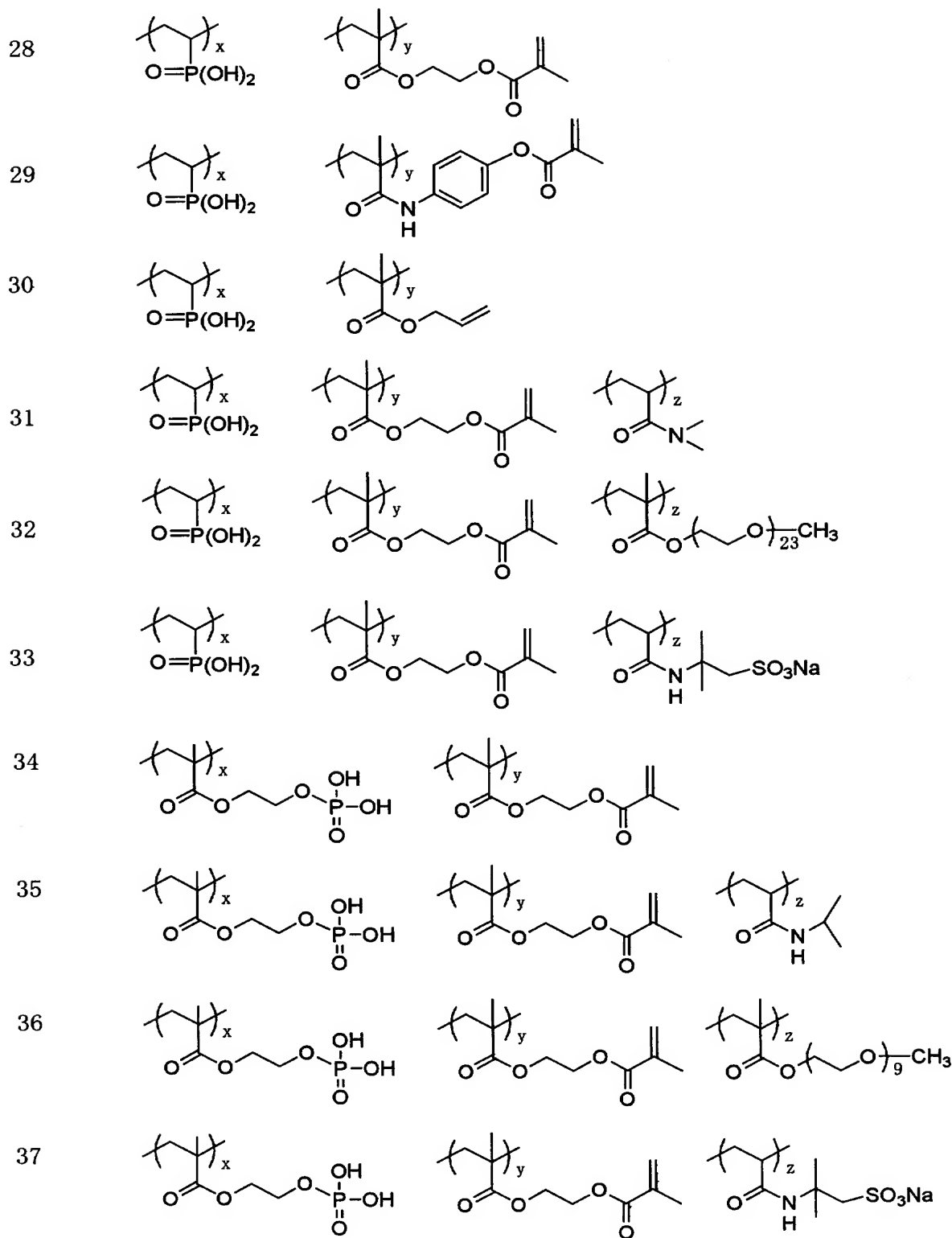
本発明において用いられる前記特定共重合体の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

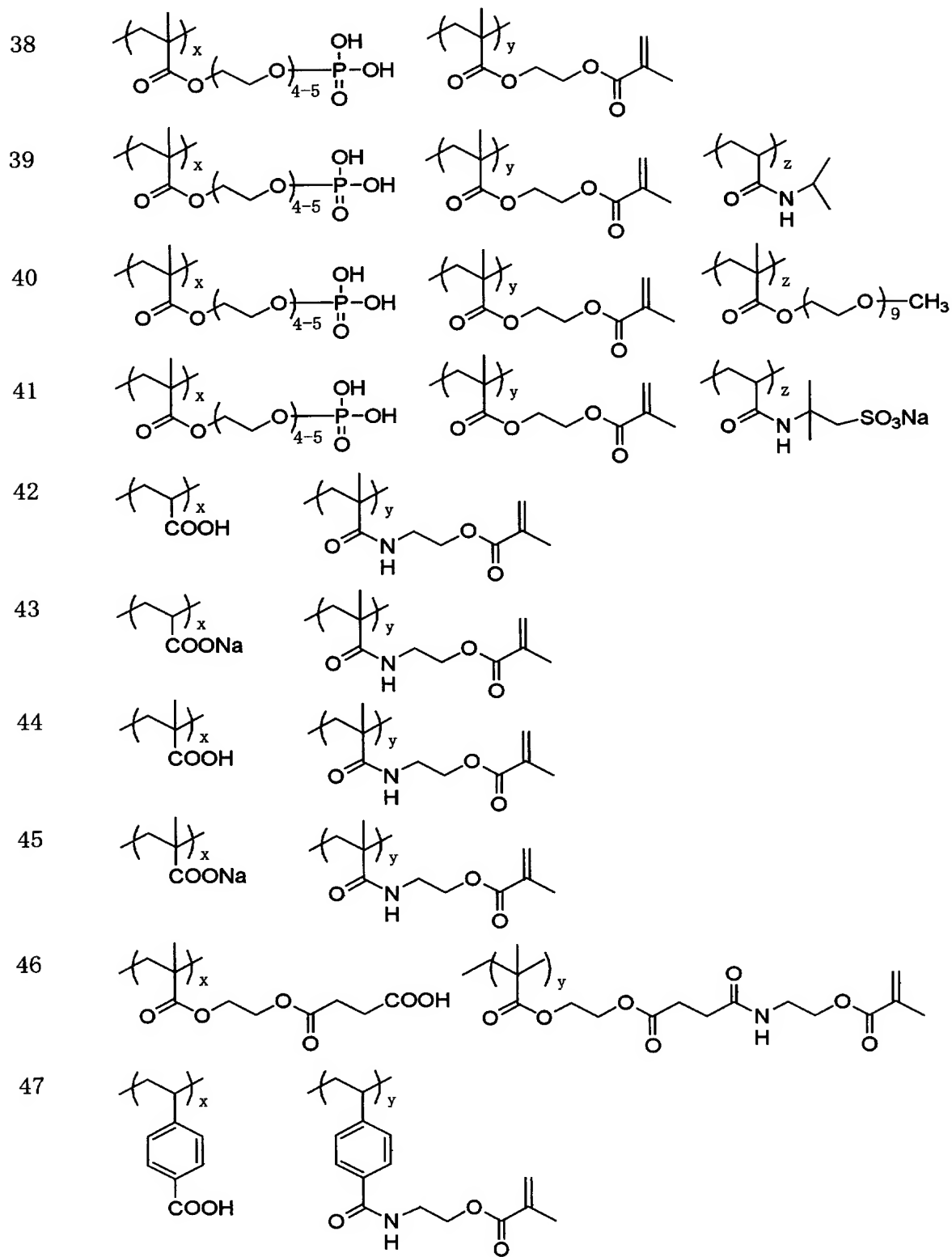
【0054】

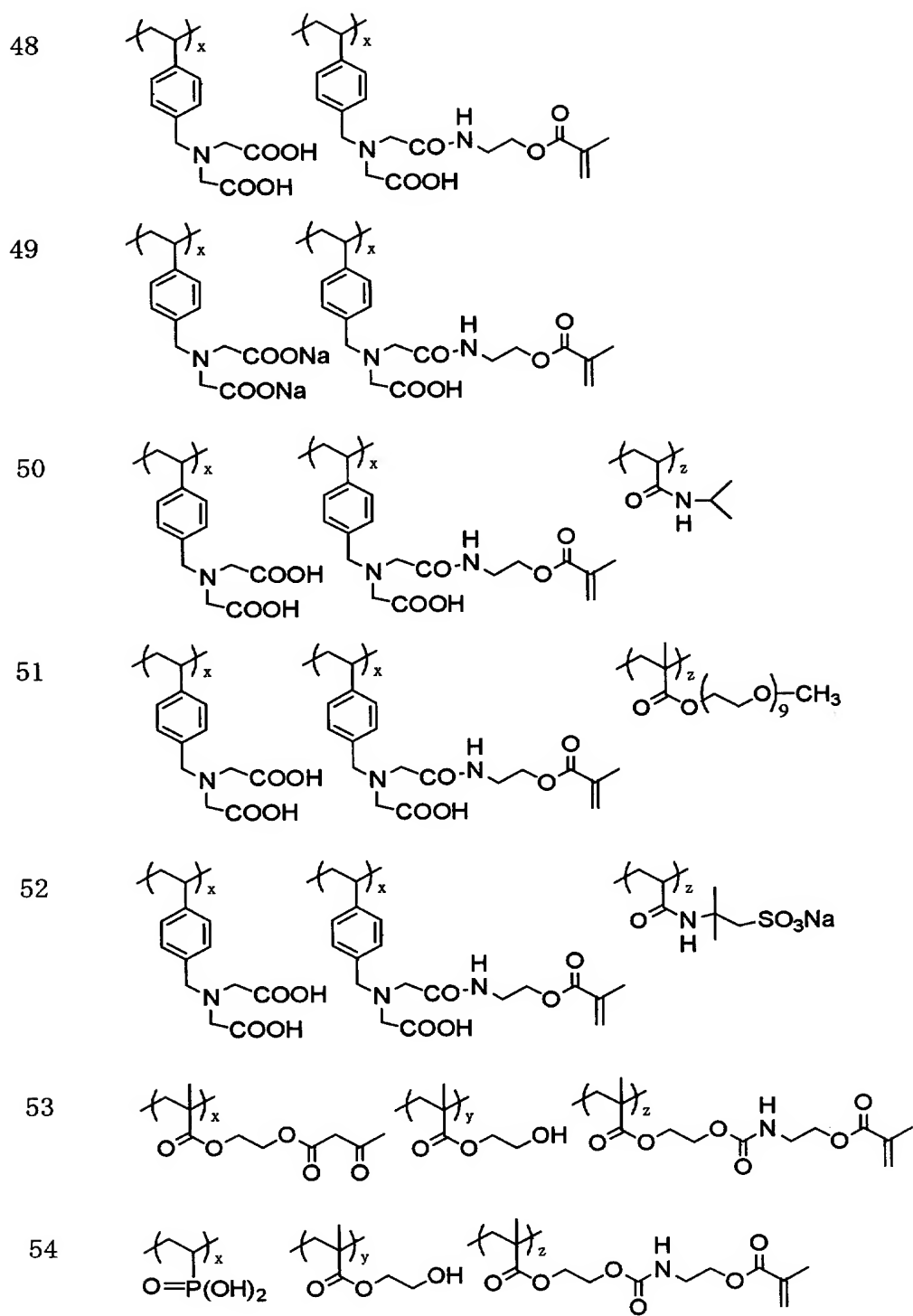


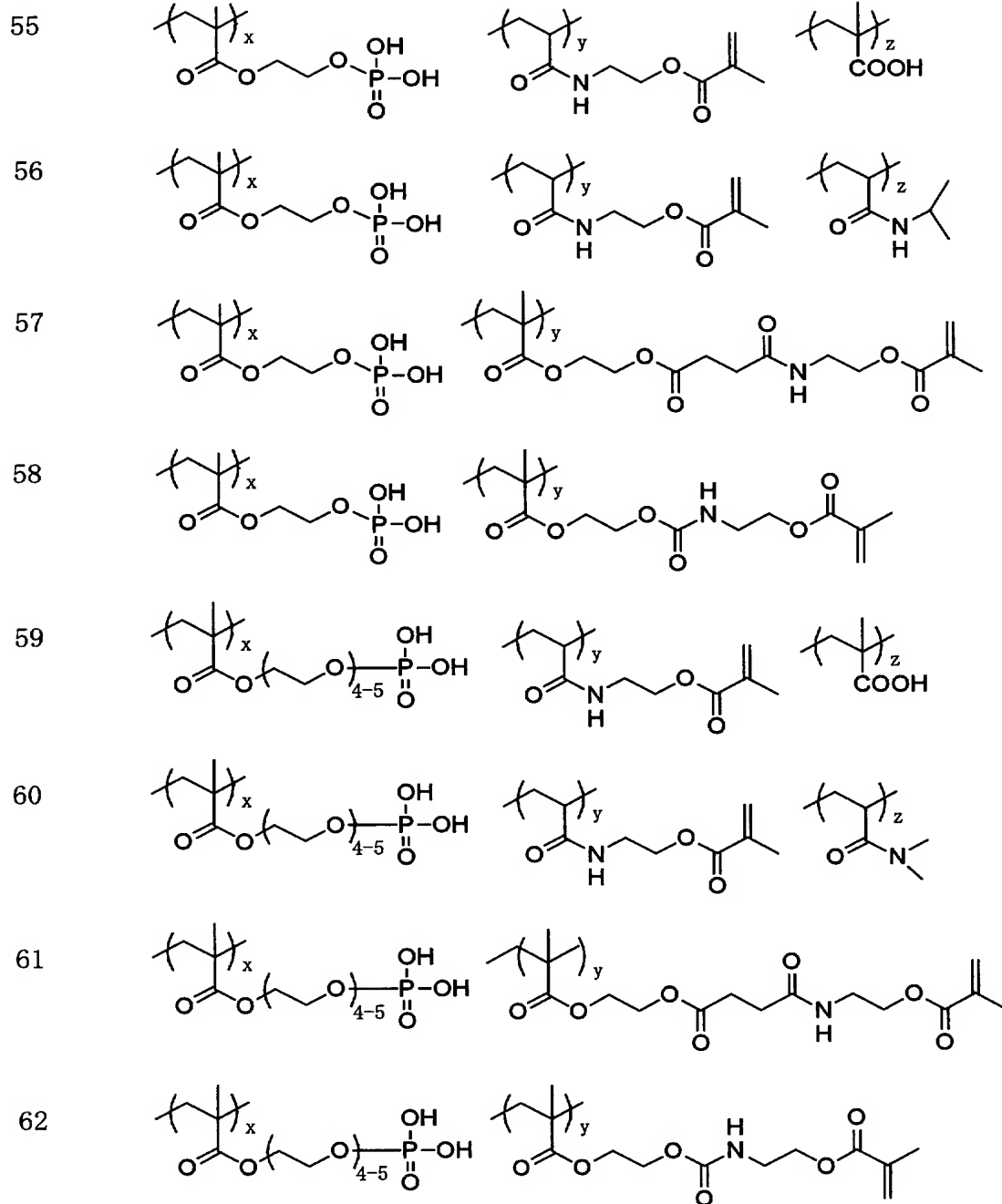












【0061】

本発明において、上記の重合性基と支持体吸着性基を有する化合物（C）は、画像記録層もしくは下塗り層、または両層に含有される。

画像記録層に含有させる場合は、化合物（C）を、（A）重合開始剤、（B）重合性化合物、およびその他の画像記録層の構成成分物とともに適当な溶媒に溶解または分散して調整した塗布液を塗布する方法が用いられる。化合物（C）の含有量は、画像記録層固形分の0.5～40質量%が好ましく、より好ましくは1～20質量%である。

以下に、下塗り層および画像記録層について詳細に説明する。

【0062】

〔下塗り層〕

重合性基と支持体吸着性基を有する化合物（C）を含有する下塗り層は、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記化合物（C）を溶解させた溶液を表面処理したアルミニウム支持体上に塗布、乾燥する方法、または、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記化合物を溶解させた溶液に、表面処理したアルミニウム支持体を浸漬して上記化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄、乾燥する方法によって設けることができる。前者の方法では、上記化合物（C）の濃度0.005～10質量%の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。下塗り層の乾燥後の被覆量は、0.1～100mg/m²であるのが好ましく、1～30mg/m²であるのがより好ましい。

【0063】

〔画像記録層〕

本発明の画像記録層は、（A）重合開始剤および（B）重合性化合物を含有し、波長250nm～420nmの範囲に感光性を有し、かつ、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能である。従って、本発明の平版印刷版原版においては、波長250nm～420nmの範囲内の光照射により画像記録層の露光部が硬化して疎水性（親油性）領域を形成し、かつ、印刷開始時に未露光部が湿し水、インキまたは湿し水とインキとの乳化物によって支持体上から速やかに除去される。

以下、画像記録層の各構成成分について説明する。

【0064】

<（A）重合開始剤>

本発明に用いられる重合開始剤は、波長250nm～420nmの光エネルギーによりラジカルを発生し、重合性不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物である。このような光ラジカル発生剤としては、公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などから、（波長250nm～420nmの範囲内に吸収を有する化合物、または、波長250nm～420nmの範囲内に吸収を有する後述の増感剤化合物からのエネルギー移動または電子移動によってラジカルを発生する化合物を、）適宜、選択して用いることができる。このようにして、本発明の平版印刷版原版に、波長250nm～420nmの範囲に感光性をもたせることができる。

【0065】

上記のラジカルを発生する化合物としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、が挙げられる。

【0066】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924（1969）、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開53-133428号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1（No3）,（1970）に記載の化合物が挙げられる。中でも、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物およびS-トリアジン化合物が好適である。

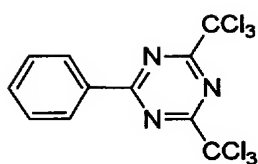
【0067】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基が、S-トリアジン環に結合したS-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール環に結合したオ

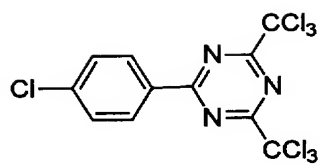
キサジアゾール誘導体が挙げられる。具体的には、例えば、2, 4, 6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3, 4-エポキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(1-(p-メトキシフェニル)-2, 4-ブタジエニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオール-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオール-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジンや下記化合物等が挙げられる。

【0068】

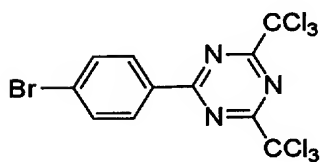
(I)-1



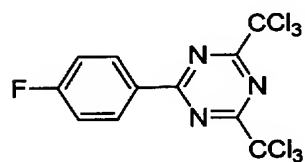
(I)-2



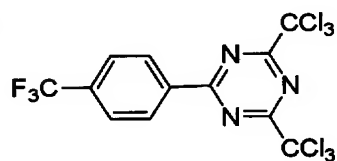
(I)-3



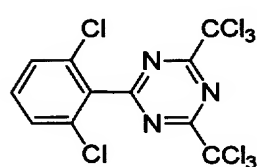
(I)-4



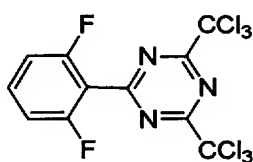
(I)-5



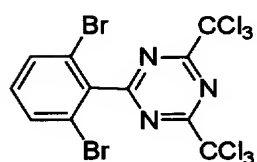
(I)-6



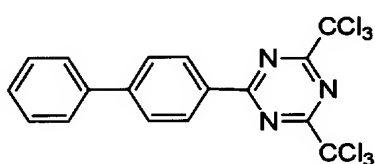
(I)-7



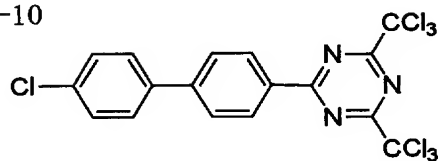
(I)-8



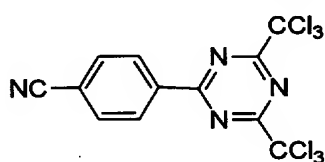
(I)-9



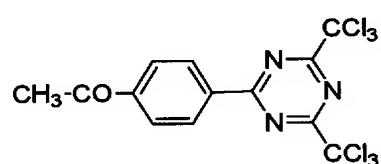
(I)-10



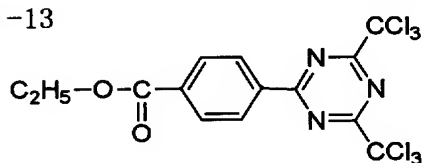
(I)-11



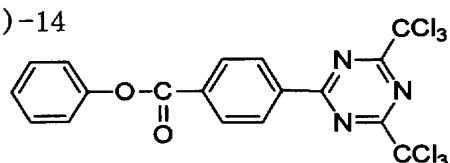
(I)-12



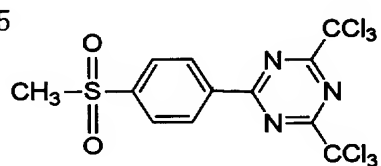
(I)-13



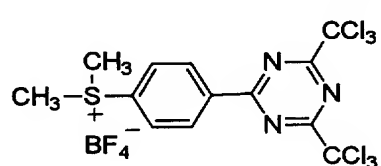
(I)-14



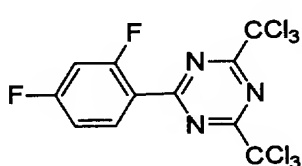
(I)-15



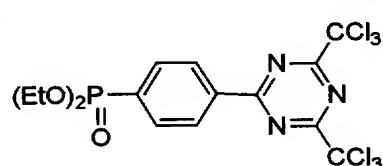
(I)-16



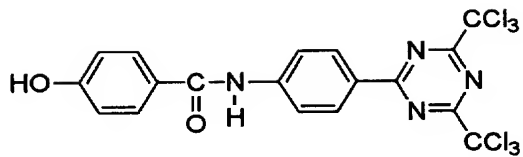
(I)-17



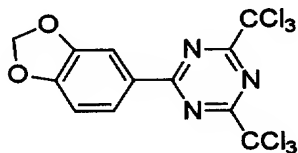
(I)-18



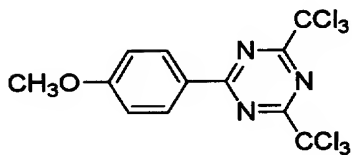
(I)-19



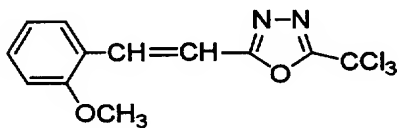
(I)-20



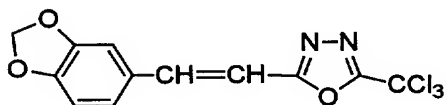
(I)-21



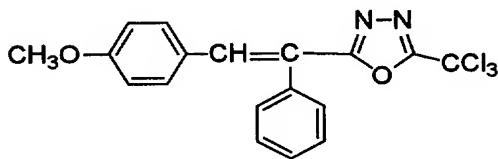
(I) -22



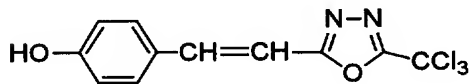
(I)-23



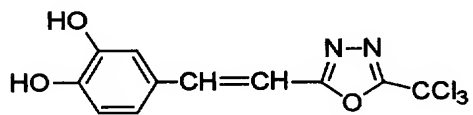
(I)-24



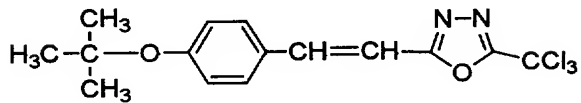
(I) -25



(I) -26



(I)-27



上記カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン

誘導体、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 α -ヒドトキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-(p-イソプロピルフェニル)ケトン、1-ヒドロキシ-1-(p-ドデシルフェニル)ケトン、2-メチル-(4'-メチルチオ)フェニル-2-モルホリノー-1-プロパノン、1, 1, 1-トリクロロメチル-(p-ブチルフェニル)ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができる。

【0071】

上記アゾ化合物としては例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

【0072】

上記有機過酸化物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-オキサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシオクタノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3, 3', 4, 4'-テトラ-(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ-(tert-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ-(p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(tert-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ(tert-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート)等が挙げられる。

【0073】

上記メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1

ーイル、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。

【0074】

上記ヘキサアリアルバイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号の明細書等に記載の種々の化合物、具体的には、2,2'-ビス(オークロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(オーブプロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(オー, p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(オークロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)バイミダゾール、2,2'-ビス(オー, o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(オーニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(オーメチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(オートリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール等が挙げられる。

【0075】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837号、特開2002-107916号の公報、特許第2764769号明細書、特開2002-116539号公報、および、Kunz, Martin"Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体或いは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が挙げられる。

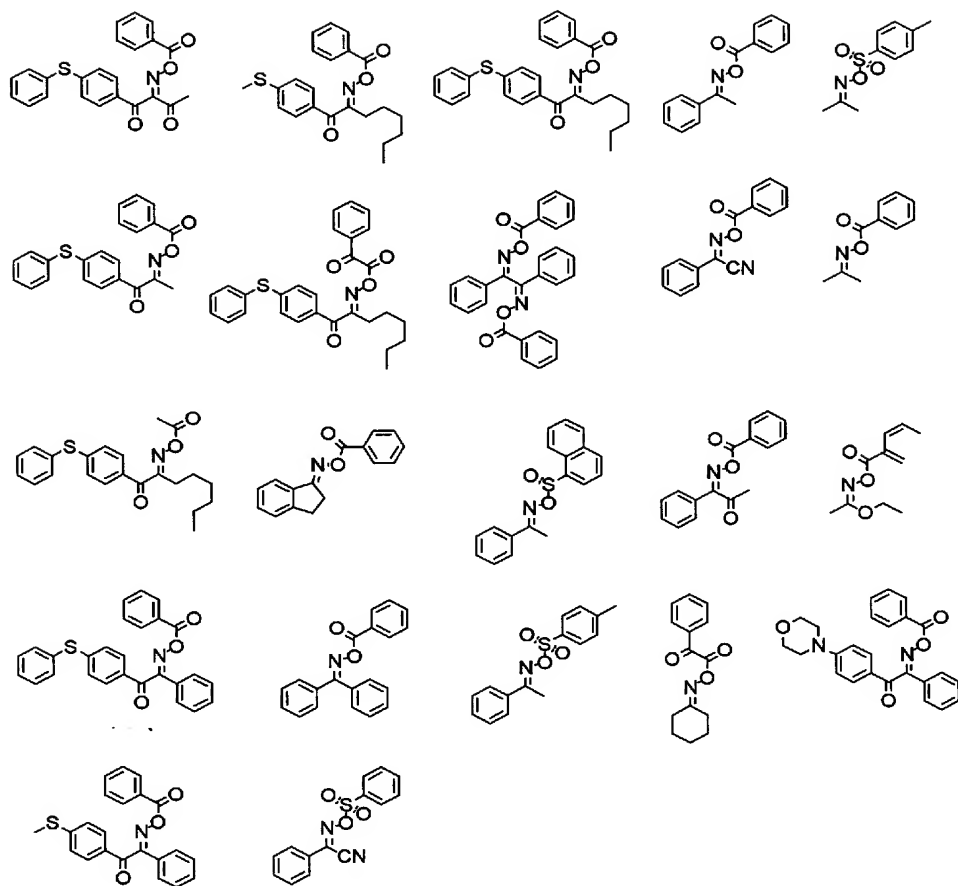
【0076】

上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2003-328465号公報等記載される化合物が挙げられる。

【0077】

上記オキシムエステル化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979)1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979)156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995)202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、具体的には、下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

【0078】



【0079】

上記オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同第4,069,056号の明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号の明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370,693号、同第390,214号、同第233,567号、同第297,443号、同第297,442号、米国特許第4,933,377号、同第161,811号、同第410,201号、同第339,049号、同第4,760,013号、同第4,734,444号、同第2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同第3,604,580号、同第3,604,581号の明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

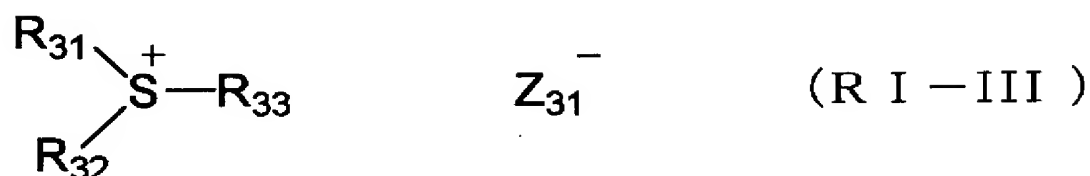
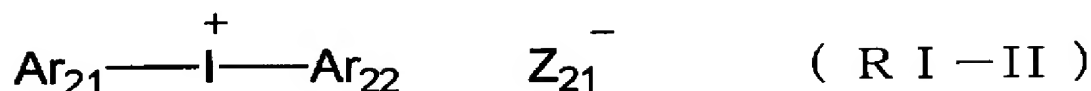
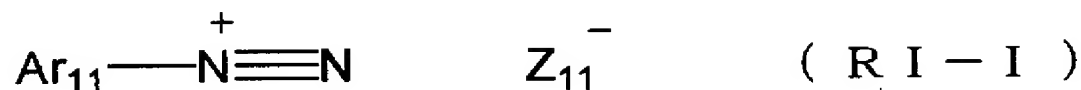
【0080】

本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(RI-I)～(RI-III)で表されるオニウム塩である。

【0081】

【化17】



【0082】

式(RI-I)中、Ar₁₁は置換基を1～6個有していても良い炭素数20以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキニル基、炭素数1～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、炭素数1～12のチオアリール基が挙げられる。Z₁₁⁻は1価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

【0083】

式(RI-II)中、Ar₂₁およびAr₂₂は、各々独立に置換基を1～6個有していても良い炭素数20以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキニル基、炭素数1～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、炭素数1～12のチオアリール基が挙げられる。Z₂₁⁻は1価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。

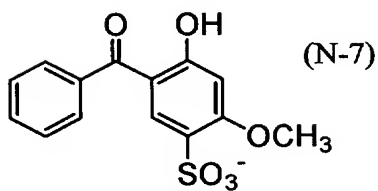
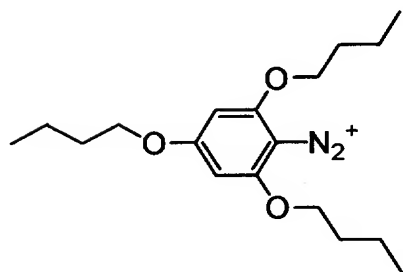
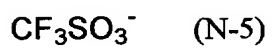
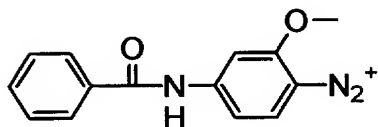
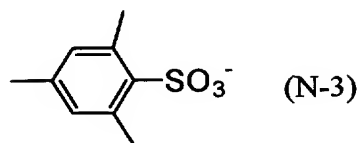
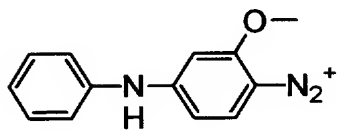
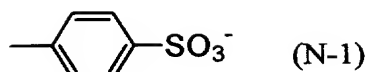
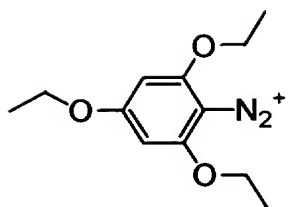
げられる。中でも、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

【0084】

式(R I-I I I)中、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は、各々独立に置換基を1～6個有していても良い炭素数20以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキニル基、炭素数1～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、炭素数1～12のチオアリール基が挙げられる。 Z_{31}^- は1価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開2001-343742号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開2002-148790号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

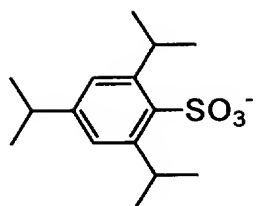
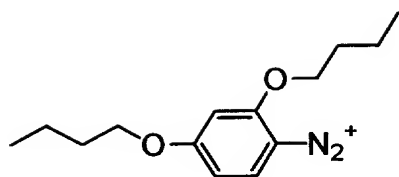
【0085】

【化 1 8】

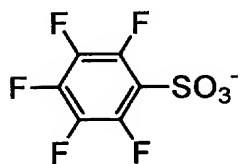


【 0 0 8 6】

【化 1 9】



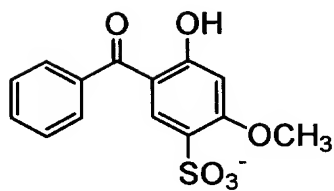
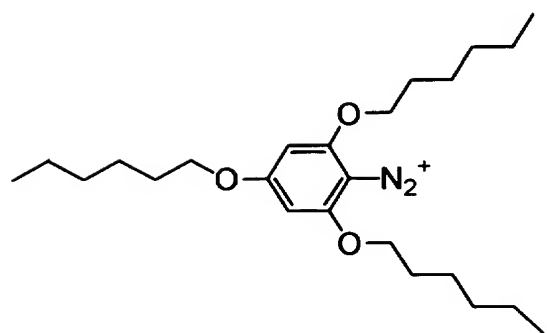
(N-9)



(N-10)



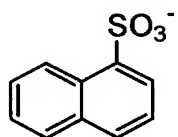
(N-11)



(N-12)



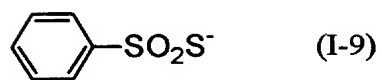
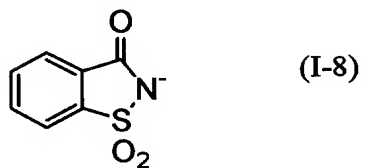
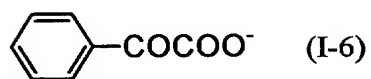
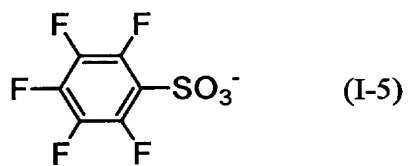
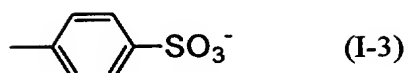
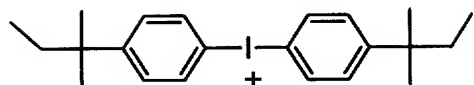
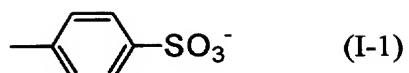
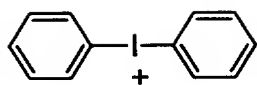
(N-13)



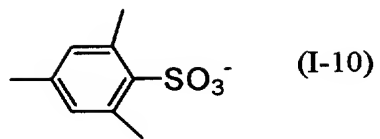
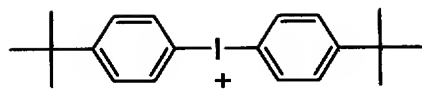
(N-14)

【 0 0 8 7】

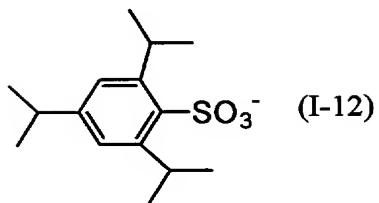
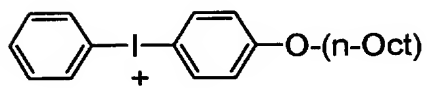
【化 2 0】



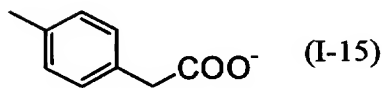
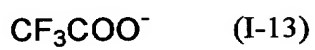
【 0 0 8 8】



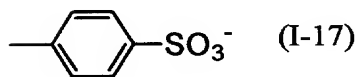
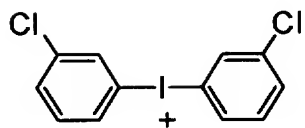
(I-10)



(I-12)



(I-15)

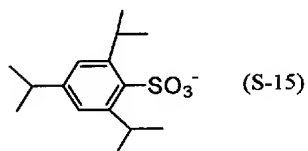
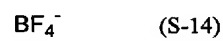
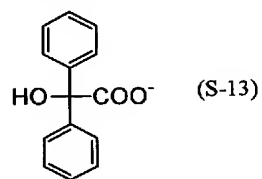
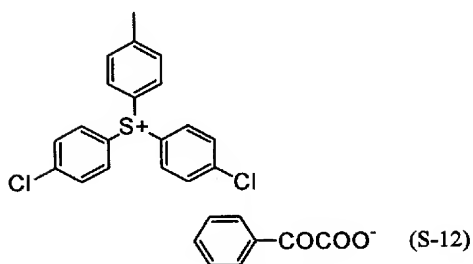
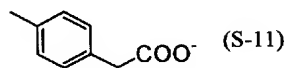
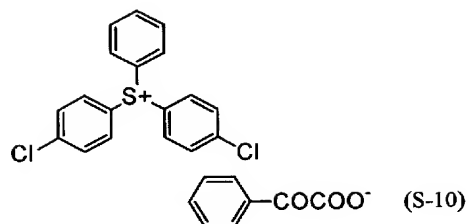
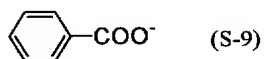
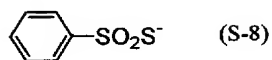
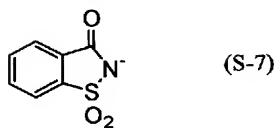
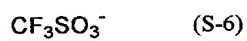
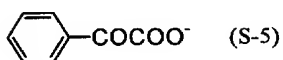
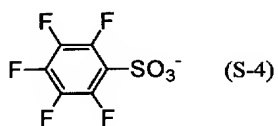
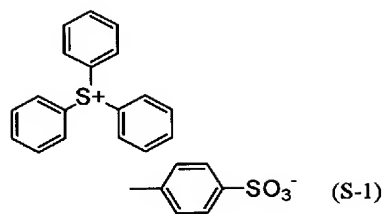


(I-17)

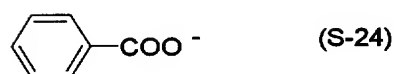
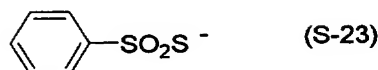
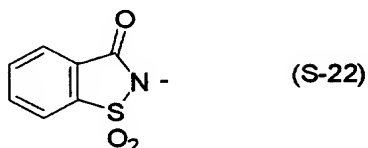
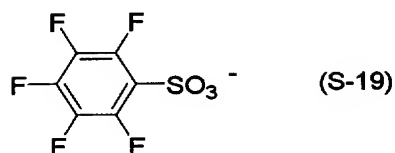
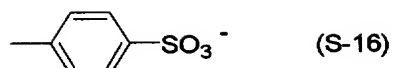
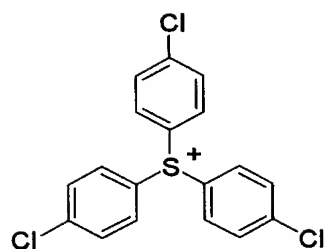


(I-18)

【化 2 2】



【 0 0 9 0 】



【0091】

重合開始剤としては、上記に限定されないが、特に反応性、安定性の面から、トリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩がより好ましい。

【0092】

さらに、これらのトリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、およびスルホニウム塩系の重合開始剤は、増感剤と組み合わせて用いることが好ましい。増感剤と組み合わせて用いることにより、光重合速度を増大させることができる。

【0093】

このような増感剤の具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブromo-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、2-tert-

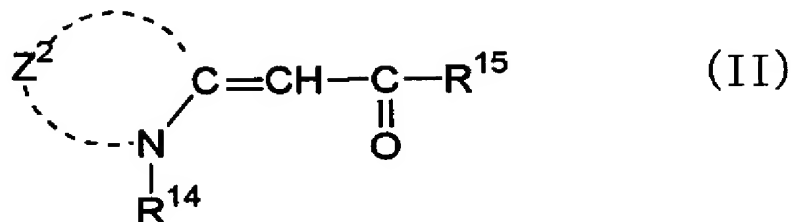
ブチル-9, 10-アントラキノン、2, 6-ジクロロ-9, 10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンズアントロンなどを挙げることができる。

【0094】

さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公昭51-48516号公報中に記載されている一般式(II)で表わされる化合物があげられる。

【0095】

【化24】



【0096】

式中、R¹⁴はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など)、または置換アルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基など)を表わす。R¹⁵はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基など)、またはアリール基(例えば、フェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基など)を表わす。

【0097】

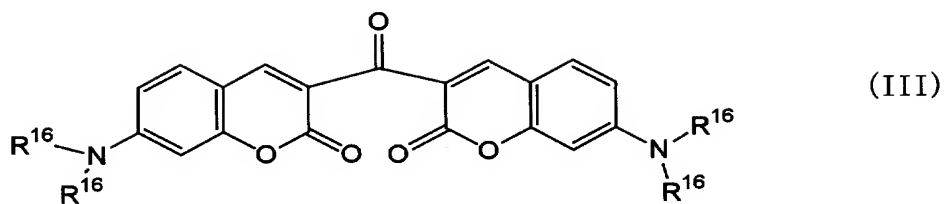
Z²は通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えばベンゾチアゾール類(ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾールなど)、ナフトチアゾール類(α-ナフトチアゾール、β-ナフトチアゾールなど)、ベンゾセレナゾール類(ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾールなど)、ナフトセレナゾール類(α-ナフトセレナゾール、β-ナフトセレナゾールなど)、ベンゾオキサゾール類(ベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール類(α-ナフトオキサゾール、β-ナフトオキサゾールなど)を表わす。

【0098】

一般式(II)で表わされる化合物の具体例としては、これらZ²、R¹⁴およびR¹⁵を組み合わせた化学構造を有するものであり、多くのものが公知物質として存在する。したがって、これらの公知のものから適宜選択して使用することができる。さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公平5-47095号公報に記載のメロシアニン色素、また下記一般式(III)で示されるケトクマリン系化合物も挙げることができる。

【0099】

【化 2 5】



【0 1 0 0】

ここで R^{16} はメチル基、エチル基等のアルキル基を表わす。

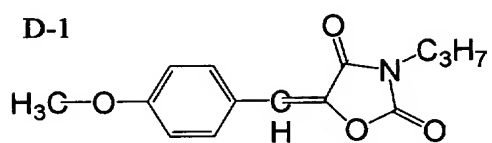
【0 1 0 1】

増感剤としてはまた、特開 2 0 0 0 - 1 4 7 7 6 3 号公報に記載のメロシアニン系色素も使用できる。具体的には、下記化合物を挙げることができる。

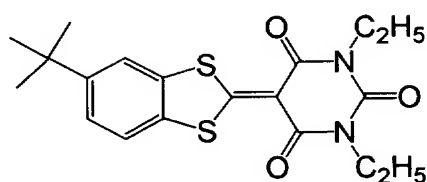
【0 1 0 2】

【化 2 6】

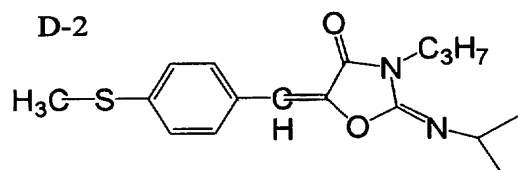
D-1



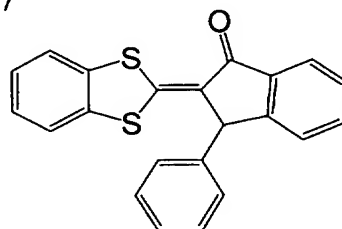
D-6



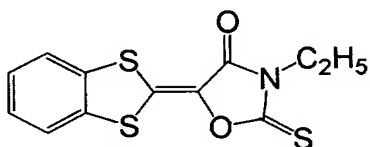
D-2



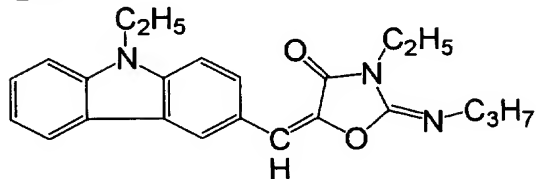
D-7



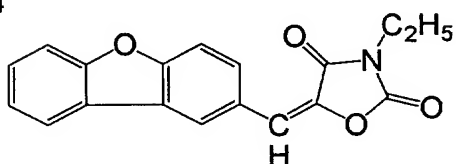
D-3



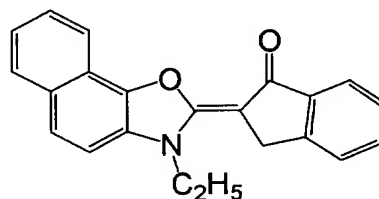
D-8



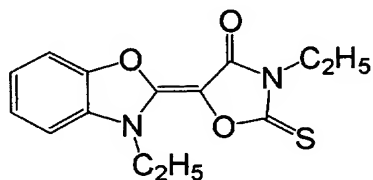
D-4



D-9



D-5



【0103】

これらの重合開始剤および増感剤は、各々、画像記録層を構成する全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは0.8～20質量%の割合で添加することができる。この範囲内で、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。これらの重合開始剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこに添加してもよい。

【0104】

＜(B) 重合性化合物＞

本発明に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、および単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0105】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート等がある。

【0106】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチ

レングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0107】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0108】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号の公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号の公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0109】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

【0110】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式（IV）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0111】



（ただし、 R_4 および R_5 は、Hまたは CH_3 を示す。）

【0112】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号の公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号の公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号の公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0113】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭

52-30490号の公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号の公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0114】

これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、画像記録層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることもある。また、基板や後述の保護層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

【0115】

重合性化合物は、画像記録層を構成する全固形分に対して、好ましくは5～80質量%、更に好ましくは25～75質量%の範囲内で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0116】

<バインダーポリマー>

本発明では、画像記録層の膜強度や被膜性の向上、および機上現像性の向上のために、バインダーポリマーを用いることができる。バインダーポリマーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられる。

バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していることが好ましい。バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。

分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリ-1,4-ブタジエン、ポリ-1,4-イソプレン等が挙げられる。

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基（ $-COOR$ または $-CONHR$ のR）がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

【0117】

エチレン性不飽和結合を有する残基（上記R）の例としては、 $-(CH_2)_n CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2 O)_n CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2 CH_2 O)_n CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2)_n NH-CO-O-CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2)_n -O-CO-CR^1 = CR^2 R^3$ および $-(CH_2 CH_2 O)_2 -X$ （式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 R^1 と R^2 または R^3 とは互いに結合して環を形成してもよい。nは、1～10の整数を表す。Xは、ジシクロペンタジエニル残基を表す。）を挙げることができる。

エステル残基の具体例としては、 $-CH_2 CH=CH_2$ （特公平7-21633号公報に記載されている。）、 $-CH_2 CH_2 O-CH_2 CH=CH_2$ 、 $-CH_2 C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2 CH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2 CH_2 OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2 CH_2 -NHCOO-CH_2 CH=CH_2$ および $-CH_2 CH_2 O-X$ （式中、Xはジシクロペンタジエニル残基を表す。）が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-CH_2 CH=CH_2$ 、 $-CH_2 CH_2 -Y$ （式中、Yはシクロヘキセン残基を表す。）、 $-CH_2 CH_2 -OCO-CH=CH_2$ が挙げられる。

【0118】

架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

【0119】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1～10.0mmol、より好ましくは1.0～7.0mmol、最も好ましくは2.0～5.5mmolである。この範囲内で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

【0120】

また、画像記録層未露光部の機上現像性の観点から、バインダーポリマーは、インキおよび／又湿し水に対する溶解性または分散性が高いことが好ましい。

インキに対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親油的な方が好ましく、湿し水に対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親水的な方が好ましい。このため、本発明においては、親油的なバインダーポリマーと親水的なバインダーポリマーを併用することも有効である。

【0121】

親油的なバインダーポリマーの場合、従来のアルカリ性現像液による現像工程が必要な平版印刷版原版に用いられるバインダーポリマーでは必須であるカルボキシル基などのアルカリ可溶性基は不要であり、機上現像性の観点から、基板と相互作用しやすいこのような極性を有する官能基は含まないことが好ましい。一方、親水的なバインダーポリマーの場合は、極性の高い湿し水に対する溶解または分散性が良好であるため、このような極性置換基を有していてもよい。

【0122】

親水的なバインダーポリマーとしては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、ポリオキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホン酸基、リン酸基等の親水性基を有するものが好適に挙げられる。

【0123】

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、カルボキシメチ

ルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシピロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が60モル%以上、好ましくは80モル%以上である加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、ポリビニルピロリドン、アルコール可溶性ナイロン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテル等が挙げられる。

【0124】

バインダーポリマーは、重量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000～25万であるのがより好ましい。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、1.1～1.0であるのが好ましい。

バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

【0125】

バインダーポリマーは、従来公知の方法により合成することができる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

バインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等の公知の化合物を用いることができる。

【0126】

バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、10～90質量%が好ましく、20～80質量%であるのがより好ましく、30～70質量%であるのがさらに好ましい。この範囲内で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

また、(B)重合性化合物とバインダーポリマーは、質量比で1/9～7/3となる量で用いるのが好ましい。

【0127】

<その他の画像記録層成分>

本発明の画像記録層には、さらに、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、低分子親水性化合物などの添加剤を、必要に応じて含有させることができる。以下、それらについて説明する。

【0128】

<界面活性剤>

本発明において、画像記録層には、印刷開始時の機上現像性を促進させるため、および、塗布面状を向上させるために界面活性剤を用いるのが好ましい。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ

素系界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0129】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N，N－ビス－2－ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

【0130】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N－メチル－N－オレイルタウリンナトリウム塩、N－アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン／無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン／無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

【0131】

本発明に用いられるカチオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

本発明に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミタゾリン類が挙げられる。

【0132】

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアルキレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

【0133】

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミノオキシド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および

親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号および同60-168144号の公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

【0134】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

界面活性剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.001～10質量%であるのが好ましく、0.01～7質量%であるのがより好ましい。

【0135】

<着色剤>

本発明では、更に必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、および特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

【0136】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、0.01～10質量%の割合が好ましい。

【0137】

<焼き出し剤>

本発明の画像記録層には、焼き出し画像生成のため、酸またはラジカルによって変色する化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノ系、イミノキノン系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

【0138】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッッド、ベンゾプルプリン4B、 α -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ピクトリアピュアブルーBOH【保土ヶ谷化学（株）製】、オイルブルー#603【オリエント化学工業（株）製】、オイルピンク#312【オリエント化学工業（株）製】、オイルレッド5B【オリエント化学工業（株）製】、オイルスカレット#308【オリエント化学工業（株）製】、オイルレッドOG【オリエント化学工業（株）製】、オイルレッドRR【オリエント化学工業（株）製】、オイルグリーン#502【オリエント化学工業（株）製】、スピロンレッドBEHスペシャル【保土ヶ谷化学工業（株）製】、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、2-カルボキシアニリン-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N, N-ビス（ヒドロキシエチル）アミノフェニルイミノナフトキノ、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1- β -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニル

ルイミノール5-ピラゾロン等の染料やp, p', p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン(ロイコクリスタルバイオレット)、Pergascript Blue SRB(チバガイギー社製)等のロイコ染料が挙げられる。

【0139】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル)アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ)フルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)-フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-(4-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7,8-ベンゾフロオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-ザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、などが挙げられる。

【0140】

酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、画像記録層固形分に対して0.01~15質量%の割合である。

【0141】

<重合禁止剤>

本発明の画像記録層には、画像記録層の製造中または保存中において(C)ラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。

熱重合防止剤としては、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

熱重合防止剤の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.01~約5質量%であるのが好ましい。

【0142】

<高級脂肪酸誘導体等>

本発明の画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.1~約10質量%であるのが好ましい。

【0143】

<可塑剤>

本発明の画像記録層は、機上現像性を向上させるために、可塑剤を含有してもよい。

可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。

可塑剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、約30質量%以下であるのが好ましい。

【0144】

<無機微粒子>

本発明の画像記録層は、画像部の硬化皮膜強度向上および非画像部の機上現像性向上のために、無機微粒子を含有してもよい。

無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムまたはこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは光熱変換性でなくても、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。

無機微粒子は、平均粒径が5nm～10μmであるのが好ましく、0.5～3μmであるのがより好ましい。上記範囲内であると、画像記録層中に安定に分散して、画像記録層の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れる非画像部を形成することができる。

上述したような無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物等の市販品として容易に入手することができる。

無機微粒子の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、20質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましい。

【0145】

<低分子親水性化合物>

本発明の画像記録層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有しても良い。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類およびその塩等が上げられる。

【0146】

<画像記録層の形成>

本発明においては、上記の画像記録層構成成分(A)～(B)、バインダーおよびその他構成成分を画像記録層に含有させる方法として、いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開2002-287334号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する分子分散型画像記録層である。もう一つの態様は、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、該構成成分の全てまたは一部をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に含有させるマイクロカプセル型画像記録層である。さらに、マイクロカプセル型画像記録層において

、該構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。ここで、マイクロカプセル型画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。より良好な機上現像性を得るためには、画像記録層は、マイクロカプセル型画像記録層であることが好ましい。

【0147】

上記の画像記録層構成成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号の明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号の明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の明細書にみられる尿素-ホルムアルデヒド系または尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材料を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号の公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライニング法、英国特許第952807号、同第967074号の明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0148】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、上記のバインダーポリマーに導入可能なエチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を有する化合物を導入しても良い。

【0149】

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0150】

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散、または溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1~50質量%である。

本発明の画像記録層は、同一または異なる上記各成分を同一または異なる溶剤に分散、または溶かした塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

【0151】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲内で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膚特性が得られる。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布

、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0152】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状物であればよい。例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。中でも、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

【0153】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

【0154】

支持体の厚さは0.1～0.6mmであるのが好ましく、0.15～0.4mmであるのがより好ましく、0.2～0.3mmであるのが更に好ましい。

【0155】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0156】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化処理）、化学的粗面化処理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化処理）が挙げられる。

機械的粗面化処理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。

電気化学的粗面化処理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流または直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

【0157】

粗面化処理されたアルミニウム板は、必要に応じて、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液を用いてアルカリエッチング処理を施され、更に、中和処理された後、所望により、耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施される。

【0158】

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成させる種々の電解質の使用が可能である。一般的には、硫酸、塩酸、シュウ酸、クロム酸またはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することは

できないが、一般的には、電解質濃度 1～80 質量% 溶液、液温 5～70℃、電流密度 5～60 A/dm²、電圧 1～100 V、電解時間 10 秒～5 分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0～5.0 g/m² であるのが好ましく、1.5～4.0 g/m² であるのがより好ましい。この範囲内で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

【0159】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままで良いが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開 2001-253181 号や特開 2001-322365 号の公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、および親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。

【0160】

親水化処理としては、米国特許第 2,714,066 号、同第 3,181,461 号、同第 3,280,734 号および同第 3,902,734 号の明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸せき処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭 36-22063 号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第 3,276,868 号、同第 4,153,461 号および同第 4,689,272 号の明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられる。

【0161】

本発明の支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特開 2001-199175 号公報に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層や、特開 2002-79772 号公報に記載の、有機親水性ポリマーを架橋あるいは疑似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスを有する親水層や、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネートまたはアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾルーゲル変換により得られる無機親水性マトリックスを有する親水層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜からなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

【0162】

また、本発明の支持体としてポリエステルフィルム等を用いる場合には、支持体の親水性層側または反対側、あるいは両側に、帯電防止層を設けるのが好ましい。帯電防止層を支持体と親水性層との間に設けた場合には、親水性層との密着性向上にも寄与する。帯電防止層としては、特開 2002-79772 号公報に記載の、金属酸化物微粒子やマト剤を分散したポリマー層等が使用できる。

【0163】

支持体は、中心線平均粗さが 0.10～1.2 μm であるのが好ましい。この範囲内で、画像記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として 0.15～0.65 であるのが好ましい。この範囲内で、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の良好な検版性が得られる。

【0164】

〔バックコート層〕

支持体に表面処理を施した後または下塗層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコートを設けることができる。

バックコートとしては、例えば、特開平 5-45885 号公報に記載されている有機高

分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

【0165】

〔保護層〕

本発明の平版印刷方法に用いられる本発明の平版印刷版原版においては、画像記録層における傷等の発生防止、酸素遮断、高照度レーザー露光時のアブレーション防止のため、必要に応じて、画像記録層の上に保護層を設けることができる。

本発明においては、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、画像記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物の画像記録層への混入を防止し、大気中での露光による画像形成反応の阻害を防止する。したがって、保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いられる光の透過性が良好で、画像記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の機上現像処理工程で容易に除去することができるものであるのが好ましい。このような特性を有する保護層については、以前より種々検討がなされており、例えば、米国特許第3、458、311号明細書および特開昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0166】

保護層に用いられる材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れる水溶性高分子化合物が挙げられる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸等の水溶性ポリマーが挙げられる。中でも、ポリビニルアルコール(PVA)を主成分として用いると、酸素遮断性、現像除去性等の基本的な特性に対して最も良好な結果を与える。ポリビニルアルコールは、保護層に必要な酸素遮断性と水溶性を与えるための未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテルまたはアセタールで置換されていてもよく、一部が他の共重合成分を有していてもよい。

ポリビニルアルコールの具体例としては、71~100モル%加水分解された重合度300~2400の範囲内のものが好適に挙げられる。具体的には、例えば、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8が挙げられる。

【0167】

保護層の成分(PVAの選択、添加剤の使用等)、塗布量等は、酸素遮断性および現像除去性のほか、カブリ性、密着性、耐傷性等を考慮して適宜選択される。一般には、PVAの加水分解率が高いほど(即ち、保護層中の未置換ビニルアルコール単位含有率が高いほど)、また、膜厚が厚いほど、酸素遮断性が高くなり、感度の点で好ましい。また、製造時および保存時における不要な重合反応および画像露光時における不要なカブリや画線の太り等を防止するためには、酸素透過性が高くなり過ぎないことが好ましい。従って、25℃、1気圧下における酸素透過性Aが $0.2 \leq A \leq 20$ (cc/m²・day)であることが好ましい。

【0168】

保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を(共)重合体に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキル

フェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を（共）重合体に対して数質量%添加することができる。

【0169】

また、保護層の画像部との密着性、耐傷性等も平版印刷版原版の取り扱い上、極めて重要である。即ち、水溶性高分子化合物を含有するため親水性である保護層を、親油性である画像記録層に積層すると、接着力不足による保護層のはく離が生じやすく、はく離部分において、酸素による重合阻害に起因する膜硬化不良等の欠陥を引き起こすことがある。

【0170】

これに対して、画像記録層と保護層との間の接着性を改良すべく、種々の提案がなされている。例えば、特開昭49-70702号公報および英国特許出願公開第1303578号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルション、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体等を20~60質量%混合させ、画像記録層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をいずれも用いることができる。

【0171】

更に、保護層には、他の機能を付与することもできる。例えば、露光に用いられる光の透過性に優れ、かつ、それ以外の波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤（例えば、水溶性染料）の添加により、感度低下を引き起こすことなく、セーフライト適性を向上させることができる。

【0172】

保護層の膜厚は、0.1~5 μm が適当であり、特に0.2~2 μm が好適である。

保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0173】

〔平版印刷方法〕

本発明においては、支持体上に塗布、形成された画像記録層は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光するかデジタルデータによりレーザー等で像様に露光することにより原画に対してネガのレリーフ像を与える。露光に好適な光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハイドライドランプ、ストロボ、紫外線、レーザー光線などが挙げられる。

本発明による走査露光平版印刷版の露光方法は、公知の方法を制限なく、用いる事ができる。望ましい、光源の波長は250nmから400nmであり、具体的には、ガスレーザーとして、Arイオンレーザー（364nm、351nm、10mW~1W）、Krイオンレーザー（356nm、351nm、10mW~1W）、He-Cdレーザー（325nm、1mW~100mW）、固体レーザーとして、YAG、YVO₄などの1064nm発振モードロック固体レーザーの4倍波（266nm、20~100mW）、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ（380nm~400nm、5mW~100mW）、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ（300nm~350nm、5mW~100mW）、AlGaInN（350nm~400nm、5mW~30mW）、その他、パルスレーザーとしてN₂レーザー（337nm、パルス0.1~10mJ）、XeF（351nm、パルス10~250mJ）、YAG、YVO₄などの1064nm発振モードロック固体レーザーの3倍波（355nm、1~4W）、などを挙げることができる。

特に、この中で好適なレーザーは、コストの面でAlGaInN半導体レーザー（市販InGaAs系半導体レーザー375nm、5~30mW）、生産性の面で高出力な355nmレーザー、波長適性の面で、最も白色蛍光灯の発光スペクトル重なりが小さく、高感度化可能な266nmレーザーである。

また走査露光方式の平版印刷版露光装置としては、露光機構として内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式があり、品質、コスト面からインナードラム方式やフラットベッド方式が好適であり、生産性の面から外面ドラム方式が好適である。

インナードラム方式の変調素子としては、音響空間変調素子や電気光学変調素子などを使用して、レーザー光を走査する。外面ドラム方式は、空間変調素子として、強誘電性液晶、電気光学変調素子、GLV（グレーティングライトバルブ）、などの一次元シャッターアレイや、DMD（デジタルマイクロミラーデバイス）等二次元アレイのような、従来公知の透過型および反射型の空間変調素子がいずれも利用可能である。フラットベッド方式では、ポリゴンミラーによる偏光や、上記空間変調素子を使って、x，y走査する方法が使用できる。変調速度は1ナノ秒から100ナノ秒の範囲が好ましい。

1画素描画時間は、酸素との競争反応を最小限に抑えるため、短いほど好ましいが、1ミリ秒以下が好ましく、より好ましくは500 μ 秒以下、最も好ましくは、100 μ 秒以下である。1ミリ秒以上では、酸素による重合阻害が大きくなり、画像形成が劣化する。

【0174】

本発明の平版印刷方法においては、上述したように、本発明の平版印刷版原版をレーザーで画像様に露光した後、なんらの現像処理工程を経ることなく油性インキと水性成分とを供給して印刷する。

具体的には、平版印刷版原版をレーザーで露光した後、現像処理工程を経ることなく印刷機に装着して印刷する方法、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上においてレーザーで露光し、現像処理工程を経ることなく印刷する方法等が挙げられる。

【0175】

平版印刷版原版をレーザーで画像様に露光した後、湿式現像処理工程等の現像処理工程を経ることなく水性成分と油性インキとを供給して印刷すると、画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する油性インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された水性成分および／または油性インキによって、未硬化の画像記録層が溶解しまたは分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。

その結果、水性成分は露出した親水性の表面に付着し、油性インキは露光領域の画像記録層に着肉し、印刷が開始される。ここで、最初に版面に供給されるのは、水性成分でもよく、油性インキでもよいが、水性成分が未露光部の画像記録層により汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給するのが好ましい。水性成分および油性インキとしては、通常の平版印刷用の湿し水と印刷インキが用いられる。

このようにして、平版印刷版原版はオフセット印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。

【実施例】

【0176】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0177】

（実施例1）

（1）支持体の作製

Al：99.5質量%以上、Fe：0.30質量%、Si：0.10質量%、Ti：0.02質量%、Cu：0.013質量%を含有し、残部は不可避不純物のJIS A1050アルミニウム合金の溶湯に清浄化処理を施し、鋳造した。清浄化処理としては、溶湯中の水素等の不要なガスを除去するために脱ガス処理し、更に、セラミックチューブフィルタ処理を行った。鋳造法はDC鋳造法で行った。凝固した板厚500mmの鋳塊の表面を10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。ついで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中、500℃で60秒間、中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、厚さ0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均粗さ R_a を0.2 μ mに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。得られたアルミニウム板を、以下に示す表面処理に供した。

上記アルミニウム板の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶

液を用いて50℃で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25μmのパミュー水懸濁液（比重1.1g/cm³）を用いアルミ表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに60℃で20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。

【0178】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0179】

次に、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50C/dm²の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。この板を15%質量硫酸（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）を電解液として電流密度15A/dm²で2.5g/m²の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム2.5質量%水溶液にて30℃で10秒処理した。この基板の中心線平均粗さ（Ra）を直径2μmの針を用いて測定したところ、0.51μmであった。

【0180】

（2）平版印刷版原版の作製

上記支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液（1）をバー塗布した後、70℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成し、この上に下記組成よりなる保護層塗布液（1）を、乾燥塗布質量が0.5g/m²となるように塗布し、120℃で1分間乾燥して平版印刷版原版（1）を得た。

【0181】

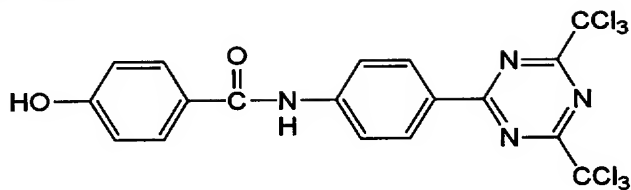
画像記録層塗布液（1）

・下記重合開始剤（1）	0.2g
・下記バインダーポリマー（1）（平均分子量8万）	6.0g
・重合性化合物	12.4g
イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート	
（東亜合成（株）製、M-315）	
・下記化合物（C）-1	1.5g
・ロイコクリスタルバイオレット	3.0g
・熱重合禁止剤	0.1g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩	
・テトラエチルアンモニウムクロリド	0.1g
・下記のフッ素系界面活性剤（1）	0.1g
・メチルエチルケトン	70.0g

【0182】

【化 2 7】

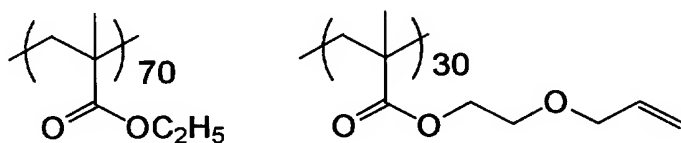
重合開始剤 (1)



【 0 1 8 3 】

【化 2 8】

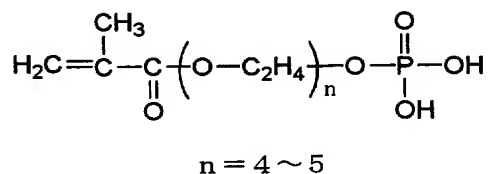
バインダーポリマー (1)



【 0 1 8 4 】

【化 2 9】

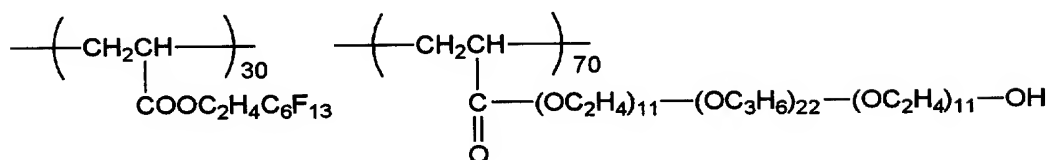
化合物 (C) - 1



【 0 1 8 5 】

【化 3 0】

フッ素系界面活性剤 (1)



【 0 1 8 6 】

保護層塗布液 (1)

ポリビニルアルコール（ケン化度95モル%、重合度800） 40 g

ポリビニルピロリドン（分子量 5 万） 5 g

ポリ（ビニルピロリドン／酢ビ（1／1））分子量7万 5 g

水	9 5 0 g
---	---------

【 0 1 8 7 】

〔実施例 2〕

実施例 1 で用いた支持体上に、下記組成の下塗り層塗布液 (1) を、液量 7.5 ml/m^2 となるバーを用いて塗布した後、 80°C 、10 秒でオープン乾燥した。次に、実施例 1 記載の画像記録層塗布液 (1) から化合物 (C) - 1 を除いた他は、実施例 1 記載の方法と同様にして、画像記録層および保護層を設け、平版印刷版原版 (2) を得た。

【0188】

下塗り層塗布液 (1)

・ 水	300 g
・ メタノール	2700 g
・ 上記の化合物 (C) - 1	1.45 g

【0189】

〔実施例 3～6〕

実施例 2 において、化合物 (C) - 1 を表 1 に示す下塗り層含有化合物に代えた他は、実施例 2 と同様にして、平版印刷版原版 (3) ～ (6) を得た。

【0190】

【表 1】

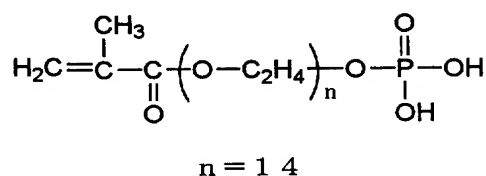
表 1 実施例 3～6

実施例	下塗り層含有化合物	共重合組成 (モル比)	重量平均分子量
実施例 3	化合物 (C) - 2	—	—
実施例 4	例示化合物 4	x/y=70/30	30000
実施例 5	例示化合物 2 5	x/y/z=30/50/20	25000
実施例 6	例示化合物 3 3	x/y/z=40/40/20	15000

【0191】

【化 3 1】

化合物 (C) - 2



【0192】

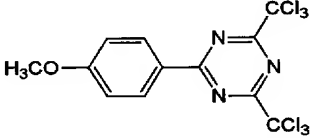
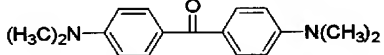
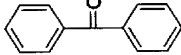
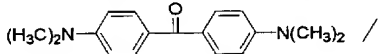
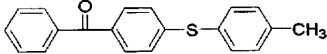
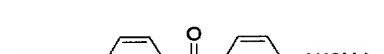
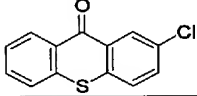
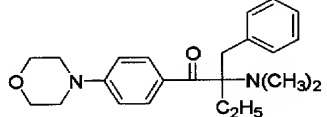
〔実施例 7～11〕

実施例 1 において、重合開始剤 (1) を表 2 に示す化合物に代えた他は、実施例 1 と同様にして、平版印刷版原版 (7) ～ (11) を得た。

【0193】

【表 2】

表 2 実施例 7～11

実施例	重合開始剤	塗布液 添加量
実施例 7		0.2 g
実施例 8	 / 	0.1 g / 0.1 g
実施例 9	 / 	0.1 g / 0.1 g
実施例 10	 / 	0.1 g / 0.2 g
実施例 11		0.2 g

【0194】

〔実施例 12〕

実施例 1 で用いた支持体上に、実施例 2 記載と同様の下塗り層を設け、次に、下記組成の画像記録層塗布液 (2) をバー塗布した後、70℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g/m² の画像記録層を形成し、この上に上記組成よりなる保護層塗布液 (1) を、乾燥塗布質量が 0.5 g/m² となるように塗布し、120℃で1分間乾燥して平版印刷版原版 (12) を得た。

【0195】

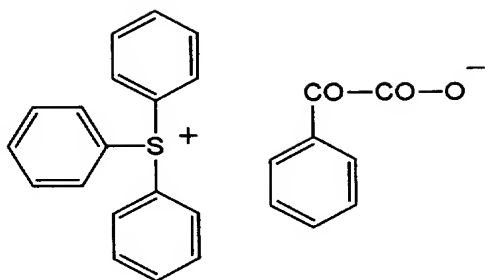
画像記録層塗布液 (2)

- ・ 下記重合開始剤 (2) 0.2 g
- ・ 上記バインダーポリマー (1) (平均分子量 8 万) 6.0 g
- ・ 重合性化合物 12.4 g
 イソシアヌール酸 E の変性トリアクリレート
 (東亜合成 (株) 製、M-315)
- ・ 下記増感剤 (1) 1.0 g
- ・ ロイコクリスタルバイオレット 3.0 g
- ・ 熱重合禁止剤 0.1 g
 N-ニトロソフェニルヒドロキシアルミニウム塩
- ・ テトラエチルアンモニウムクロリド 0.1 g
- ・ 上記のフッ素系界面活性剤 (1) 0.1 g
- ・ メチルエチルケトン 70.0 g

【0196】

【化 3 2】

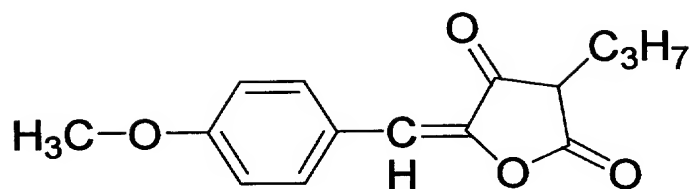
重合開始剤 (2)



【0 1 9 7】

【化 3 3】

増感剤 (1)



【0 1 9 8】

(実施例 1 3 ~ 1 5)

実施例 1 2 記載の重合開始剤 (2) および増感剤 (1) の組み合わせを表 3 に示す化合物の組み合わせに代えた他は、実施例 1 2 と同様にして、平版印刷版原版 (1 3) ~ (1 5) を得た。

【0 1 9 9】

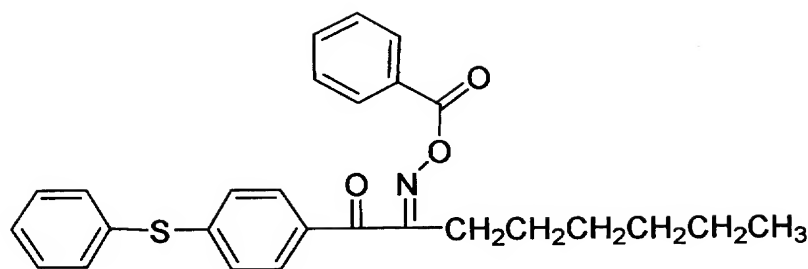
【表 3】

表 3 実施例 1 3 ~ 1 5

実施例	重合開始剤	増感剤
実施例 1 3		
実施例 1 4	重合開始剤 (2)	
実施例 1 5	重合開始剤 (3)	

【0200】

【化34】



重合開始剤（3）

【0201】

〔実施例16〕

実施例2で用いた画像記録層塗布液（1）を下記組成の画像記録層塗布液（3）に変更した以外は、実施例2と同様にして、平版印刷版原版（16）を得た。

【0202】

画像記録層塗布液（3）

・ 上記重合開始剤（1）	0.2 g
・ 上記バインダーポリマー（1）（平均分子量8万）	3.0 g
・ 重合性化合物	6.2 g
イソシアヌール酸Eの変性トリアクリレート （東亜合成（株）製、M-315）	
・ 上記化合物（C）-1	1.5 g
・ ロイコクリスタルバイオレット	3.0 g
・ 熱重合禁止剤	0.1 g
N-ニトロソフェニルヒドロキシアルミニウム塩	
・ テトラエチルアンモニウムクロリド	0.1 g
・ 上記のフッ素系界面活性剤（1）	0.1 g
・ 下記のマイクロカプセル（1）（固形分換算で）	10.0 g
・ メチルエチルケトン	35.0 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	35.0 g
・ 水	10.0 g

【0203】

（マイクロカプセル（1）の合成）

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体（三井武田ケミカル（株）製、タケネートD-110N）10 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製、SR444）3.15 g、3-（N，N-ジエチルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン（山本化成（株）製ODB）1 g、およびバイオニンA-41C（竹本油脂（株）製）0.1 gを酢酸エチル17 gに溶解した。水相成分としてPVA-205の4質量%水溶液40 gを調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12000 rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25 gに添加し、室温で30分攪拌後、40℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液（1）の固形分濃度を、20質量%になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径はいずれも0.25 μmであった。

【0204】

〔比較例1〕

実施例1記載の画像記録層塗布液（1）から化合物（C）-1を除いた他は、実施例1

記載と同様にして、平版印刷版原版（１７）を得た。

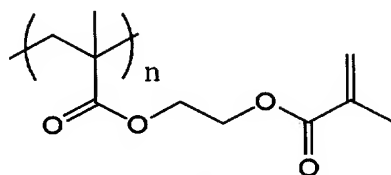
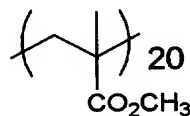
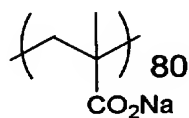
【０２０５】

〔比較例２～３〕

実施例４記載の下塗り層含有化合物４の代わりに、重合性基を有さない下記化合物Ｐ－１、または支持体吸着性基を有さない化合物Ｐ－２を用いた以外は、実施例４と同様にして平版印刷版原版（１８）～（１９）を得た。

【０２０６】

【化３５】



P－１（重量平均分子量25000）

P－２（重量平均分子量15000）

【０２０７】

〔露光および印刷／機上現像性、耐刷性、汚れにくさの評価〕

得られた平版印刷版原版を３７５ｎｍ半導体レーザーにて、出力２ｍＷ、周長９００ｍの外面ドラム、ドラム回転数８００ｒｐｍ、解像度２４００ｄｐｉの条件で露光した。得られた露光済み原版を現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機ＳＯＲ－Ｍのシリンダーに取り付けた。湿し水（ＥＵ－３（富士写真フイルム（株）製エッチ液）／水／イソプロピルアルコール＝１／８９／１０（容量比））とＴＲＡＮＳ－Ｇ（Ｎ）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時６００枚の印刷速度で印刷を行った。

【０２０８】

印刷機上で画像記録層の未露光部の除去が完了し、印刷用紙にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。

【０２０９】

機上現像が完了した後、更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗しインキ受容性が低下するため、印刷用紙におけるインキ濃度が低下した。インキ濃度（反射濃度）が印刷開始時よりも０．１低下したときの印刷枚数を耐刷性として評価した。耐刷性評価の過程でいずれの版の場合も地汚れは生じなかった。

【０２１０】

上記機上現像性および耐刷性の評価結果を表４に示す。

【０２１１】

表 4 評価結果

	平版印刷版原版	機上現像枚数 (枚)	耐刷枚数 (枚)
実施例 1	(1)	30	20000
実施例 2	(2)	35	25000
実施例 3	(3)	25	20000
実施例 4	(4)	30	30000
実施例 5	(5)	30	25000
実施例 6	(6)	40	35000
実施例 7	(7)	25	20000
実施例 8	(8)	25	25000
実施例 9	(9)	40	30000
実施例 10	(10)	35	25000
実施例 11	(11)	35	35000
実施例 12	(12)	25	20000
実施例 13	(13)	30	25000
実施例 14	(14)	45	40000
実施例 15	(15)	35	30000
実施例 16	(16)	25	20000
比較例 1	(17)	150	8000
比較例 2	(18)	30	1000
比較例 3	(19)	200	5000

【0212】

表 4 から明らかなように、本発明の平版印刷版原版（実施例 1～16）を用いた本発明の平版印刷方法によれば、従来の平版印刷版原版を用いた場合（比較例 1～3）に比べて、機上現像性および耐刷性が極めて優れたものになることが分かる。また、印刷過程で地汚れの発生がなかったことから、汚れにくさも優れていることが分かる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 波長 250 nm～420 nm の範囲内の光を放射する光源を用いた画像記録後、機上現像して印刷が可能であり、機上現像性、耐刷性および汚れにくさに優れた平版印刷版原版、および、平版印刷方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、（A）重合開始剤および（B）重合性化合物を含有し、波長 250 nm～420 nm の範囲のいずれかに感光性があり、かつ、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層を有し、少なくとも画像記録層またはその他の層に、重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物（C）を含む平版印刷版原版。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 2 0 1

19900814

新規登録

5 0 1 2 6 6 5 4 5

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

富士写真フイルム株式会社